

Julien DUGAY

*LPCNO (Laboratoire de Physique-Chimie des Nano-Objets)
INSA de Toulouse*

Encadrants: Julian CARREY, Marc RESPAUD

Intégration et propriétés de magnéto-transport
de nano-objets magnétiques
élaborés par voie chimique



Plan de l'exposé

- **Introduction & objectifs**
 - Mécanismes de transport de charges
 - Nano-objets magnétiques & spintronique
 - Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes
- **Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)**
 - Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures
 - Propriétés de magnéto-transport
 - Mesures de transport d'un nano-objet individuel
 - Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin
- **Conclusion et perspectives**

Introduction

Nano-objets ?



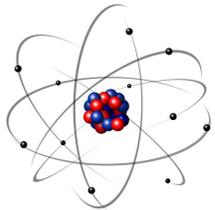
ADN ($\varnothing=2$ nm)



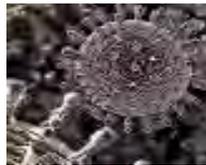
Bactéries ($1 \mu\text{m}$)



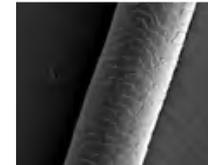
Acariens (0.3 mm)



Atome (0.1 nm)



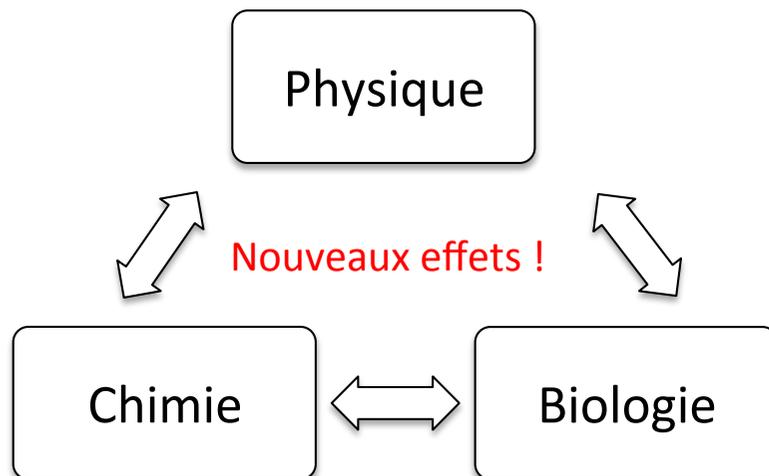
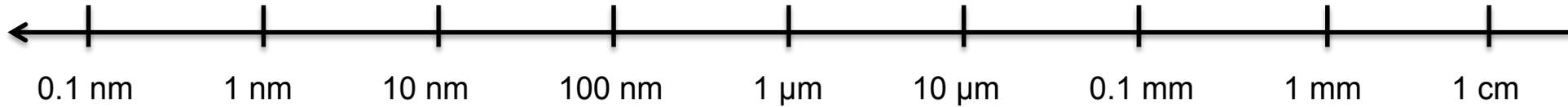
Virus ($20-300$ nm)



Cheveu ($\varnothing=50 \mu\text{m}$)

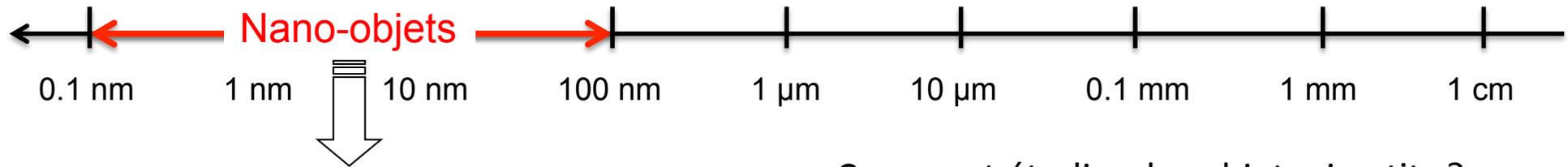
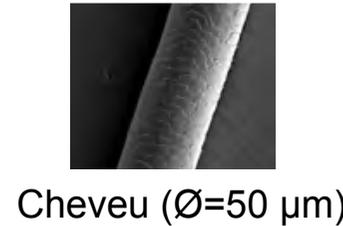
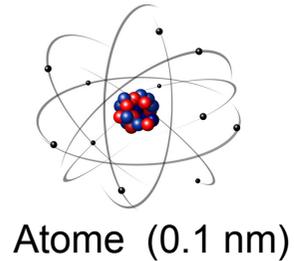
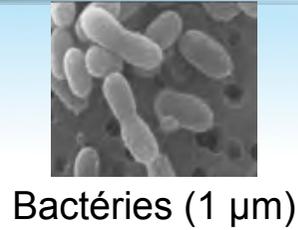
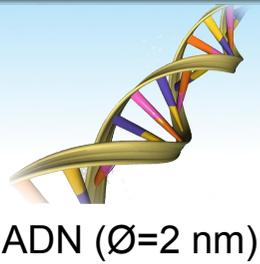


Fourmi 1 cm

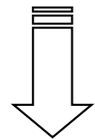


Introduction

Nano-objets ?

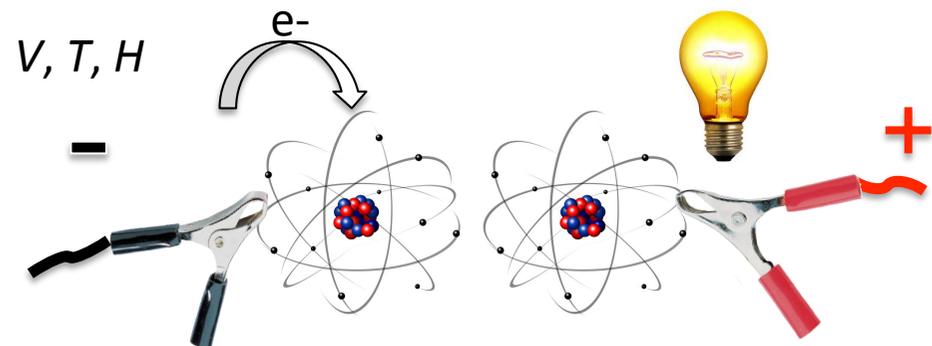


Façonnés ou utilisés



Pour combiner des effets précis
et en étudier
de nouveaux

Comment étudier des objets si petits ?

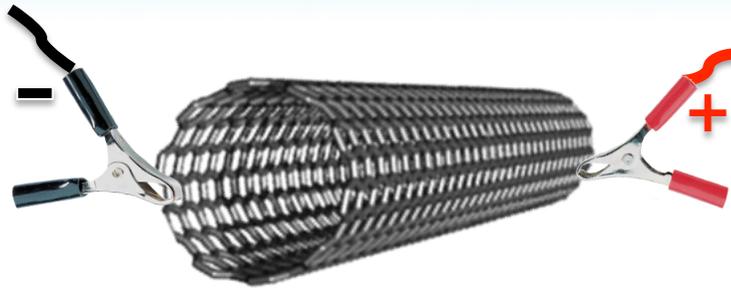


Comment connecter des objets si petits ?

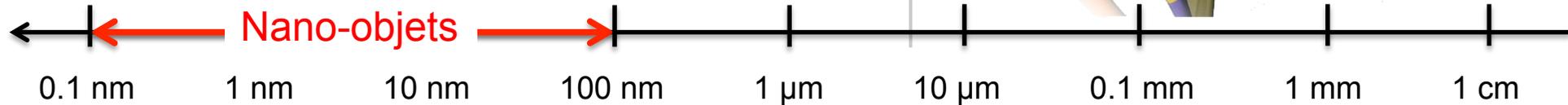
Introduction

Nano-objets ?

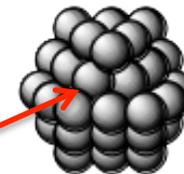
Carbonés (C)



Organiques (C, N, H, O)



Inorganiques



Magnétiques ?	Non	Oui
Métalliques	Au, Ag ...	Fe, Co
Semi-conducteurs	Ga, Si, ...	Dopés (Co, ...)
Oxydes	SiO ₂	Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , ...

Plan de l'exposé

● Introduction & objectifs

- Mécanismes de transport de charges

- Nano-objets magnétiques & spintronique

- Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes

● Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)

- Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures

- Propriétés de magnéto-transport

- Mesures de transport d'un nano-objet individuel

- Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin

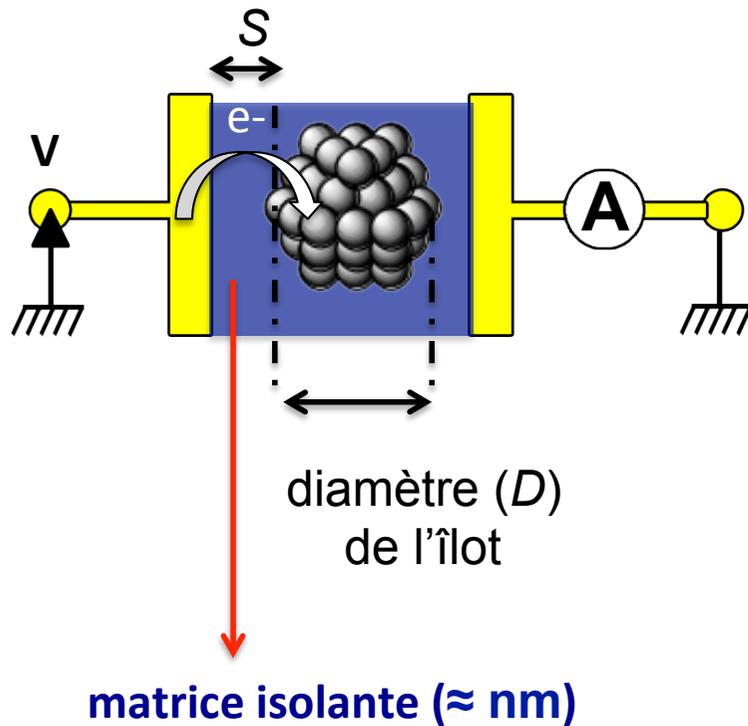
● Conclusion et perspectives

Mécanismes de transport de charges

A travers un nano-objet unique: régime de blocage de Coulomb

Permet de contrôler le passage des charges à l'unité !!! Mais sous conditions...

- $R_T > 25 \text{ k}\Omega$
- $T \ll E_C$ où E_C est l'énergie que coûte l'ajout d'un e^- sur le nano-objet



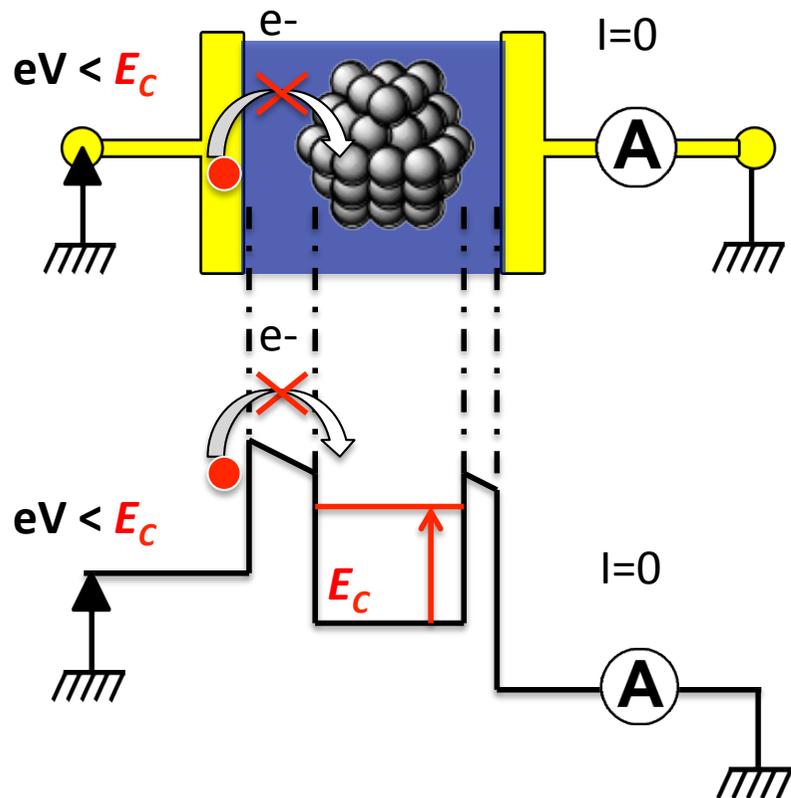
$$E_C = \frac{e^2}{2C_0} \propto \frac{1}{D}$$

pour $D \approx 10 \text{ nm}$
 $T \ll 300 \text{ K}$

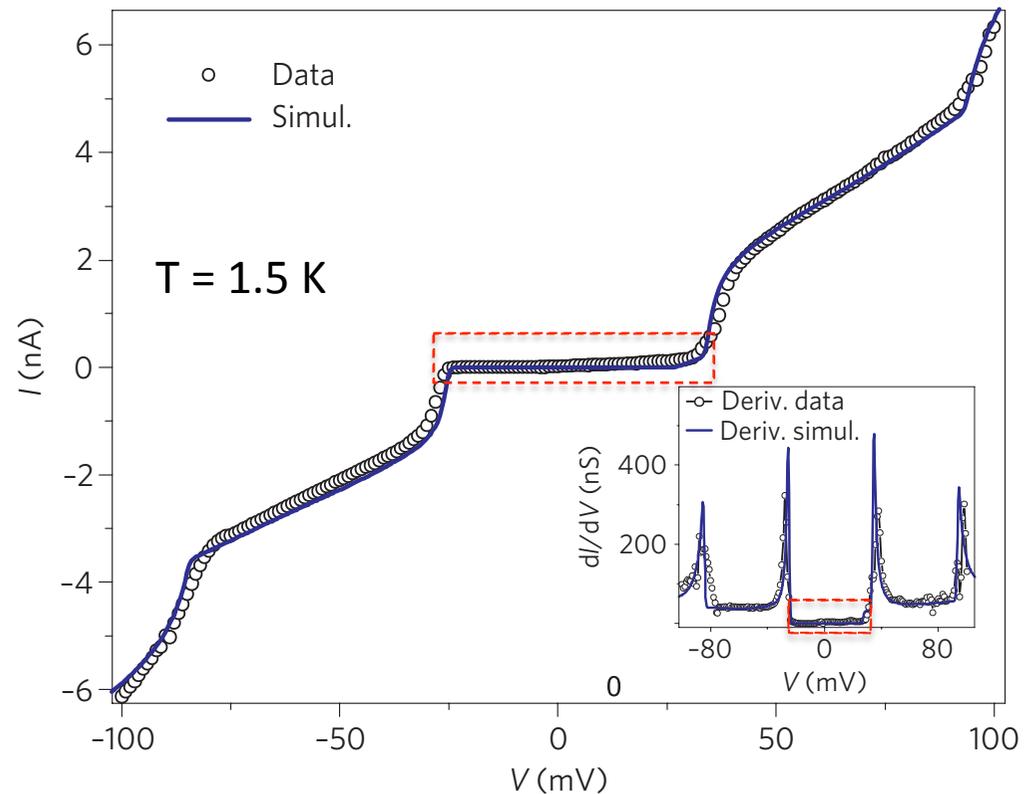
Mécanismes de transport de charges

A travers un nano-objet unique: $T \ll 300$ K

 $eV < E_C$ \Rightarrow **Blocage de Coulomb** \Rightarrow charges bloquées



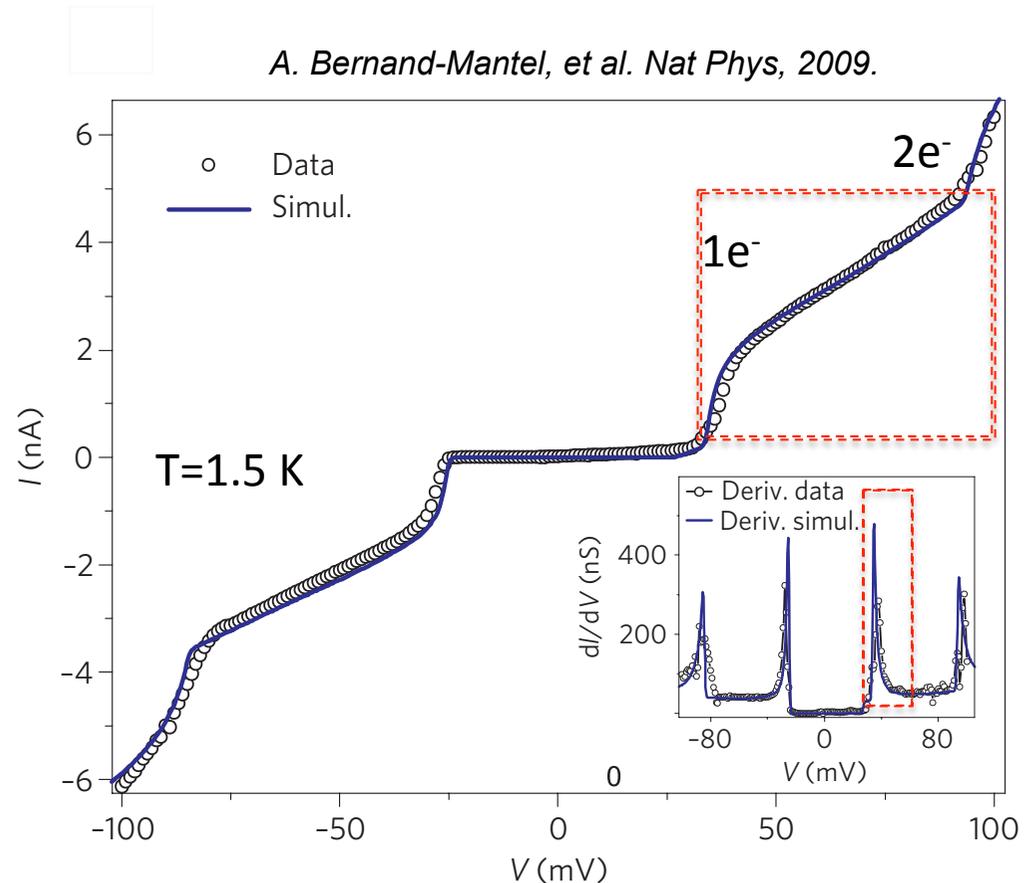
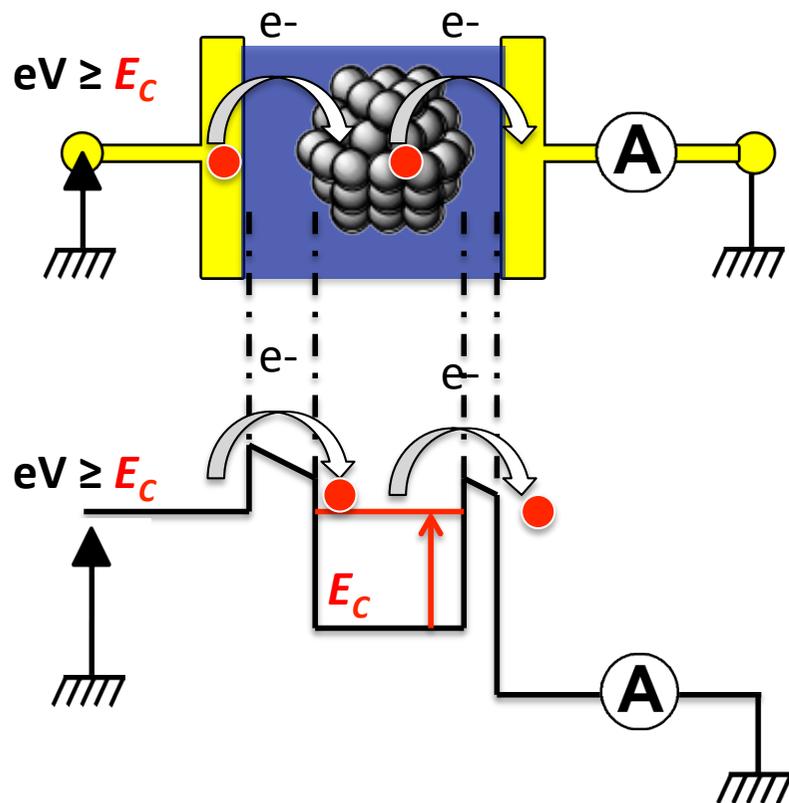
A. Bernard-Mantel, et al. Nat Phys, 2009.



Mécanismes de transport de charges

A travers un nano-objet unique: $T \ll 300$ K

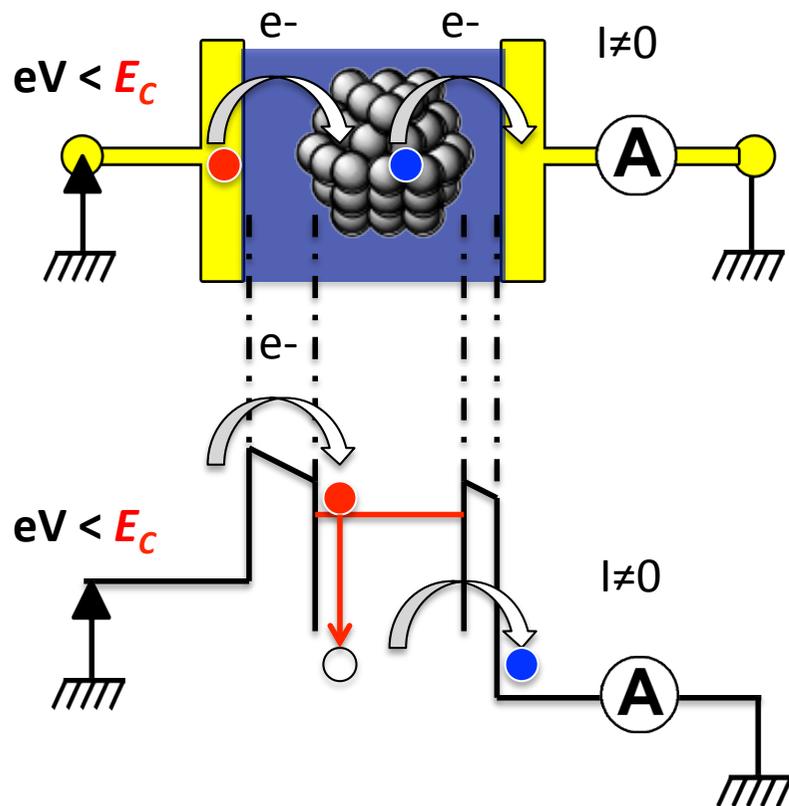
- $eV < E_C$ ➡ **Blocage de Coulomb** ➡ charges bloquées
- $eV \geq E_C$ ➡ **Transport tunnel séquentiel** ➡ $I = 1e^-, \dots, ne^-$



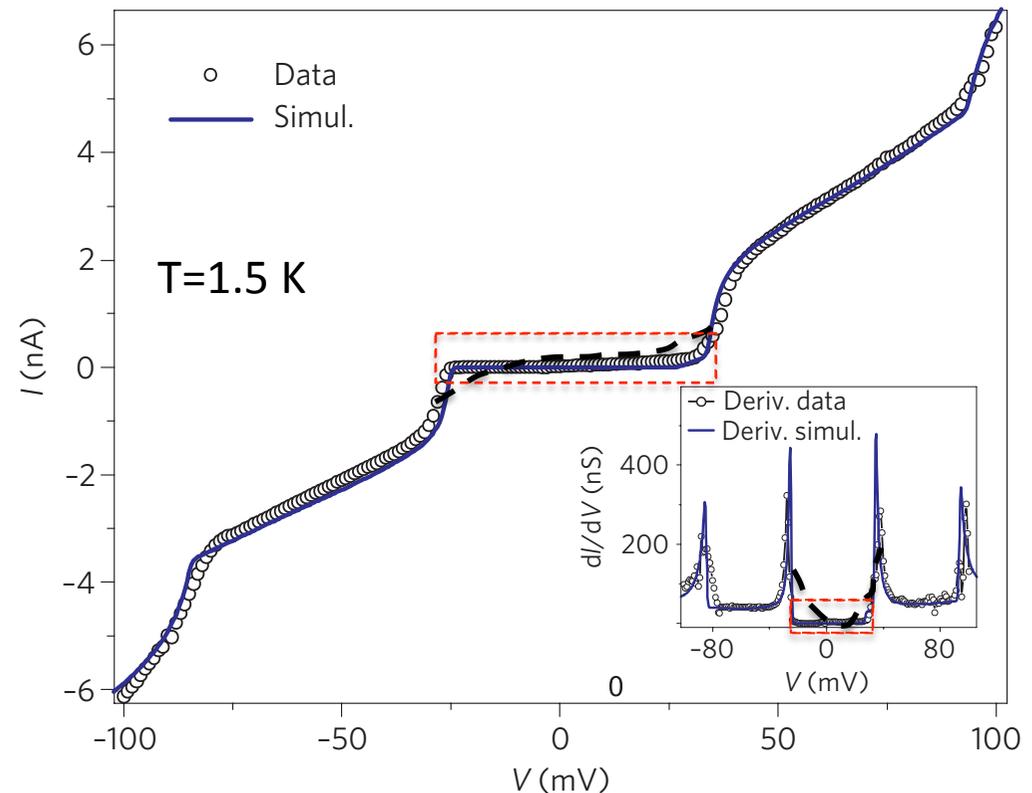
Mécanismes de transport de charges

A travers un nano-objet unique: $T \ll 300$ K

- $eV < E_C$ ➡ **Blocage de Coulomb** ➡ charges bloquées
- $eV \geq E_C$ ➡ **Transport tunnel séquentiel** ➡ $I = 1e^-, \dots, ne^-$
- $eV < E_C$ ➡ **Co-tunneling inélastique** ➡ Faible courant

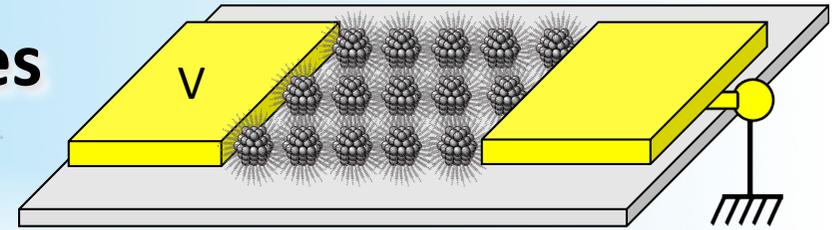


A. Bernard-Mantel, et al. Nat Phys, 2009.



Mécanismes de transport de charges

A travers une assemblée de nano-objets:



Mêmes mécanismes physiques que précédemment...

Difficultés pour modéliser $I(V, T)$

- Désordre
- Géométrie des chemins de conduction ?
- Calcul de $E_{C\Sigma}(S, d, N)$

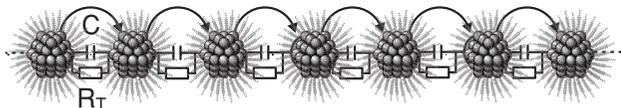
Tunnel séquentiel $\alpha = 1$

$$R(T) = R_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha\right]$$

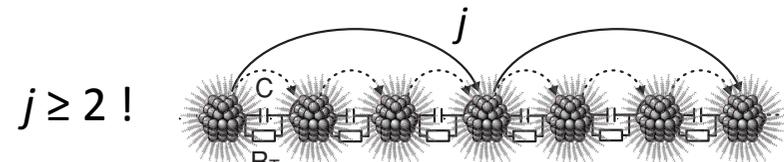
$\alpha = 0.5$ Cotunneling inélastique

où $T_0 \propto E_{C\Sigma}(S, d, N)$

où $T_0 \propto \frac{E_{C\Sigma}(S, d, N)}{\xi}$ et ξ la longueur de localisation



$$I \propto 1/R_T$$



$j \geq 2 !$

$$j \propto \xi \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}$$



$$I \propto 1/R_T^j$$

Plan de l'exposé

● Introduction & objectifs

- Mécanismes de transport de charges
- Nano-objets magnétiques & spintronique
- Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes

● Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)

- Dispositifs de mesures
- Propriétés de magnéto-transport
- Mesures de transport d'un nano-objet individuel
- Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin

● Conclusion et perspectives

Spintronique

Transport polarisé en spin:

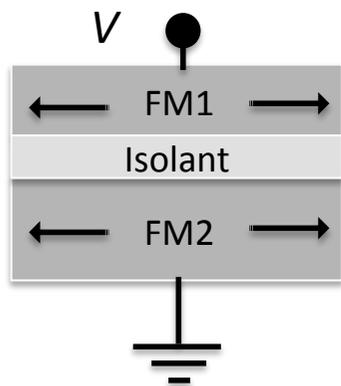
Les porteurs de charges des métaux magnétiques possèdent une asymétrie de spin:

Appréciée via la polarisation en spin:
$$P = \frac{n_M(E_F) - n_m(E_F)}{n_M(E_F) + n_m(E_F)}$$

$P \neq 0$ \Rightarrow nouvelle électronique \Rightarrow électronique de spin (spintronique)

Magnétorésistance tunnel (TMR)

Jullière, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975)

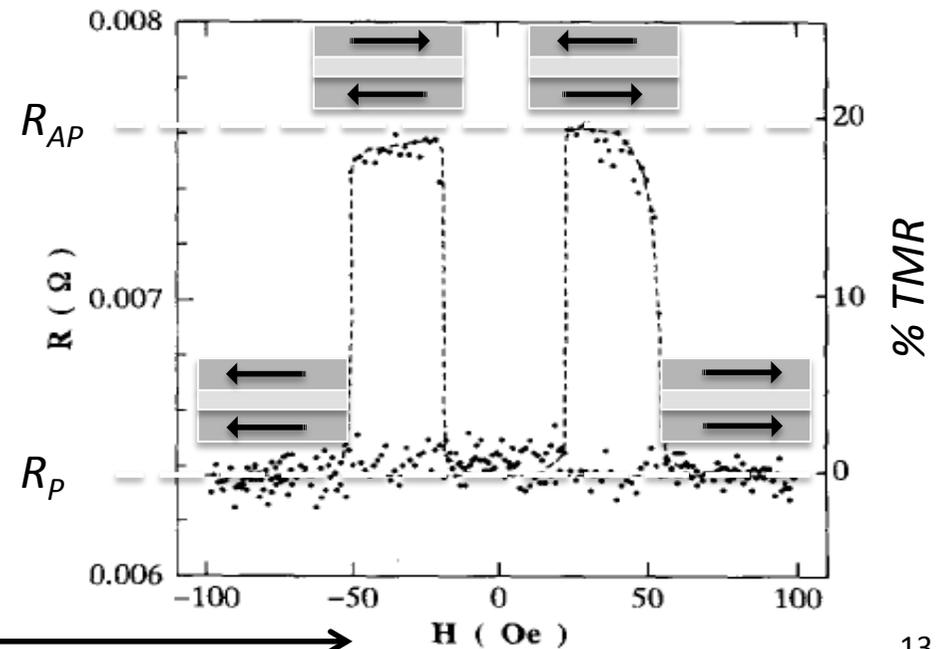


JTM
(jonction tunnel magnétique)

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P^2}{1 - P^2}$$

Variation de la **résistance** en fonction d'un **champ H**

Miyazaki et al, *JMMM*. **54**, 225 (1995)



Spintronique

Transport polarisé en spin:

Les porteurs de charges des métaux magnétiques possèdent une asymétrie de spin:

Appréciée via la polarisation en spin: $P = \frac{n_M(E_F) - n_m(E_F)}{n_M(E_F) + n_m(E_F)}$

$P \neq 0$ \Rightarrow nouvelle électronique \Rightarrow électronique de spin (spintronique)

Magnétorésistance tunnel (TMR)

Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975)

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P^2}{1 - P^2} \rightarrow \text{Modèle trop simple}$$

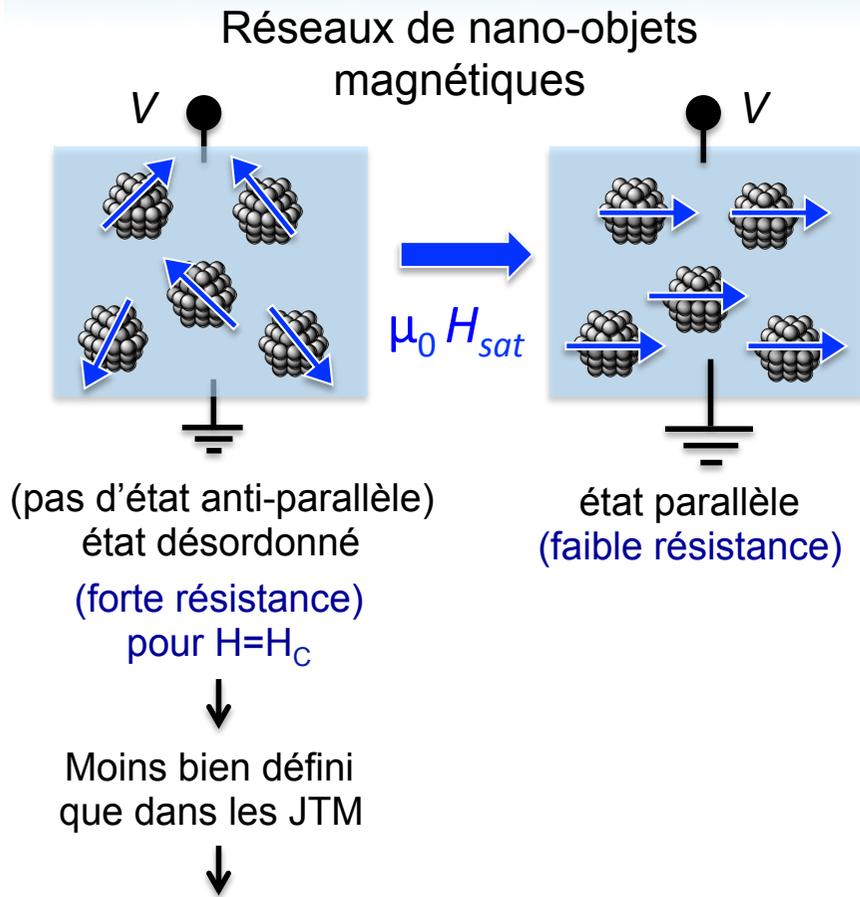
Il faut considérer le dispositif dans son ensemble

La TMR dépend

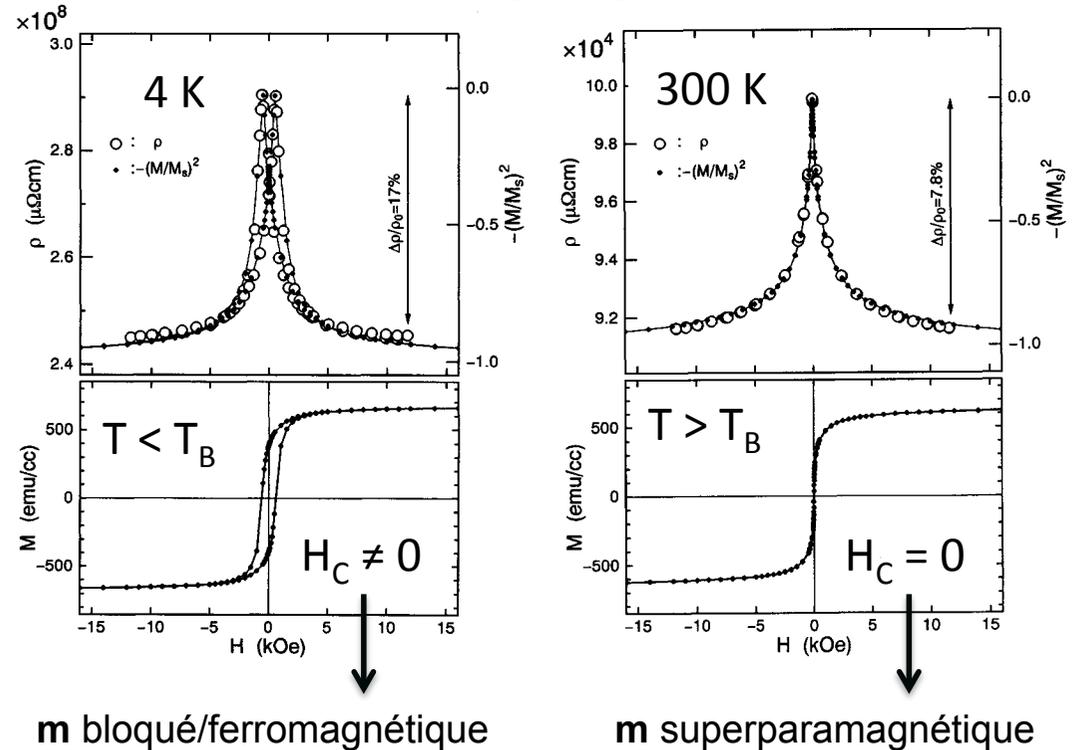
- la nature de la barrière
- l'état chimique à l'interface

Nano-objets magnétiques & spintronique

TMR dans des réseaux de nano-objets magnétiques (effet à bas champ)



Mitani et al., J. Magn. Magn. Mat, 1997



$$\text{TMR}_{\text{(réseaux de nano-objets)}} = \frac{\text{TMR}_{\text{(JTM)}}}{2} = \frac{m^2 P^2}{1 + m^2 P^2}$$

interactions dipolaires magnétiques négligées !

J. Inoue and S. Maekawa. PRB, 1996.

La TMR est directement reliée
au magnétisme des nano-objets

Nano-objets magnétiques & spintronique

intérêt en spintronique ?



- Une augmentation de la TMR dans le régime de blocage de Coulomb

Théorie

S. Takahashi and S. Maekawa. PRL, 1998.

Expérience

K. Ono et al. Journal of the Physical Society of Japan, 1996.

- L'effet magnéto-coulomb anisotrope => étude du mécanisme de retournement de l'aimantation d'un nano-objet.

Théorie

J. von Delft and D. Ralph. Physics Reports, 2001.

Expérience

A. Bernand-Mantel, Nat Phys, 2009. (nano-contact)

- Retournement de l'aimantation d'un nano-objet par transfert de spin :

Théorie

M. B. A. Jalil and S. G. Tan. Phys. Rev. B, 2005.



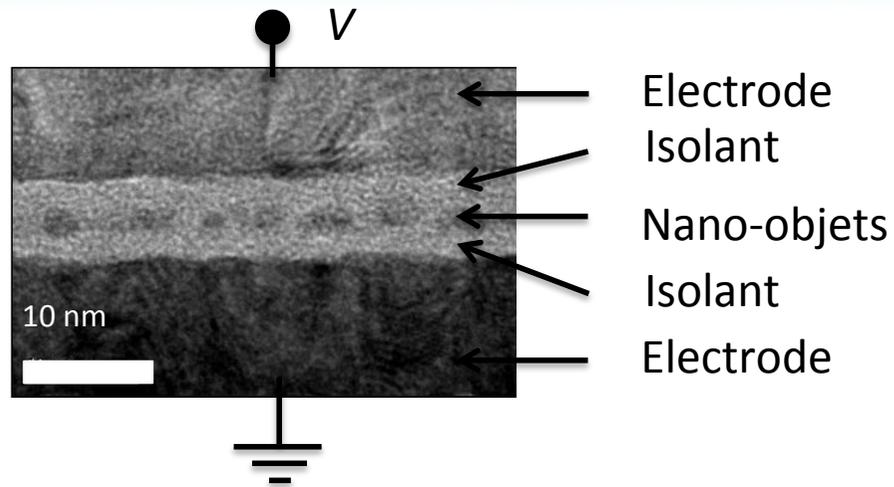
Meilleure efficacité



Présence d'une double barrière tunnel

Elaboration de nano-objets magnétiques:

Voie physique

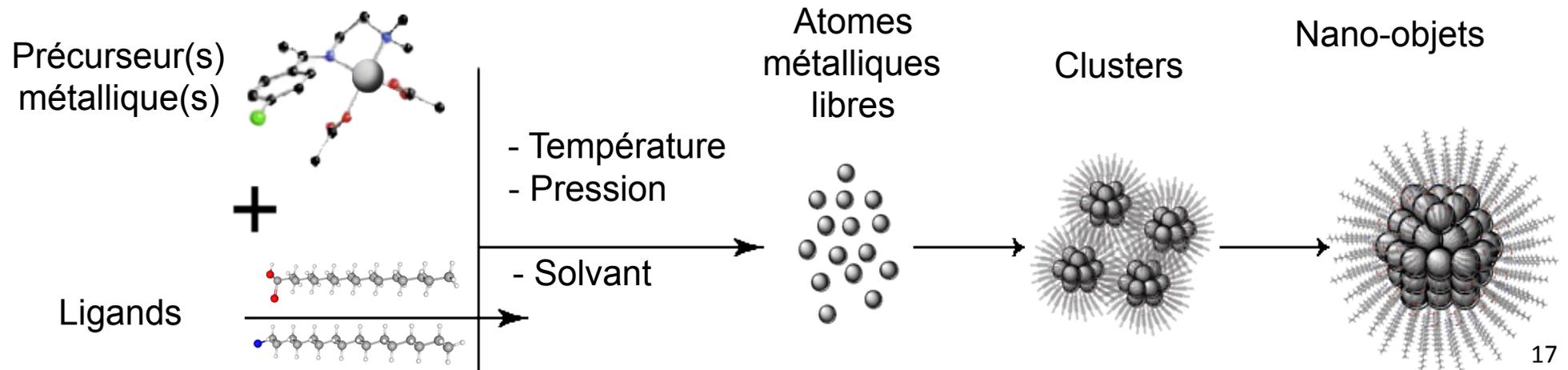


Inconvénient

Paramètres inter-dépendants:

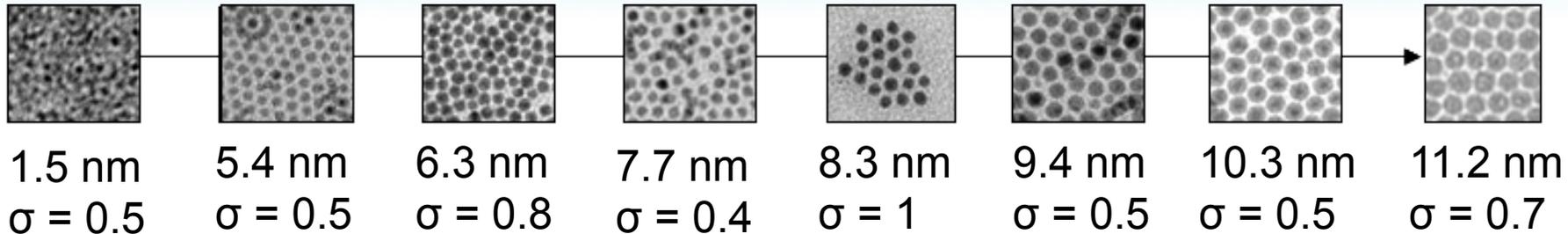
- Diamètre
- Densité
- Espacement

Voie chimique



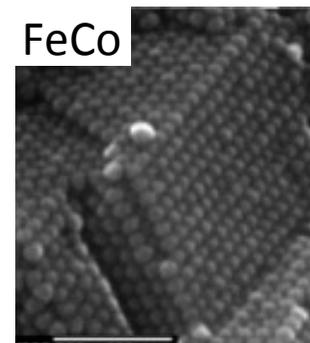
Elaboration de nano-objets magnétiques:

Avantages de la voie chimique:

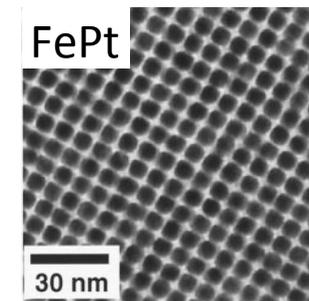


- Taille ajustable (nm - μm)
- Forme ajustable
- Anisotropie magnétique ajustable
- Ligands isolants (C16-C18)
- Echange de ligands possible

L-M.Lacroix, JACS, 2009



Desvaux et al, Nat. Mat. (2005)

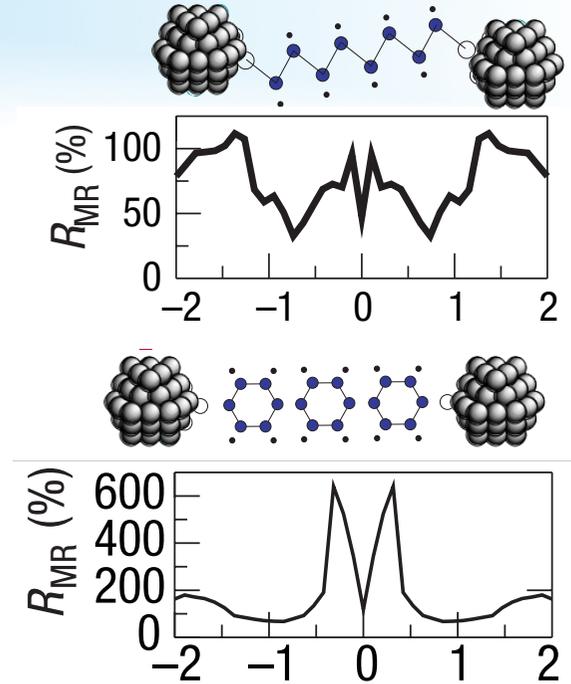
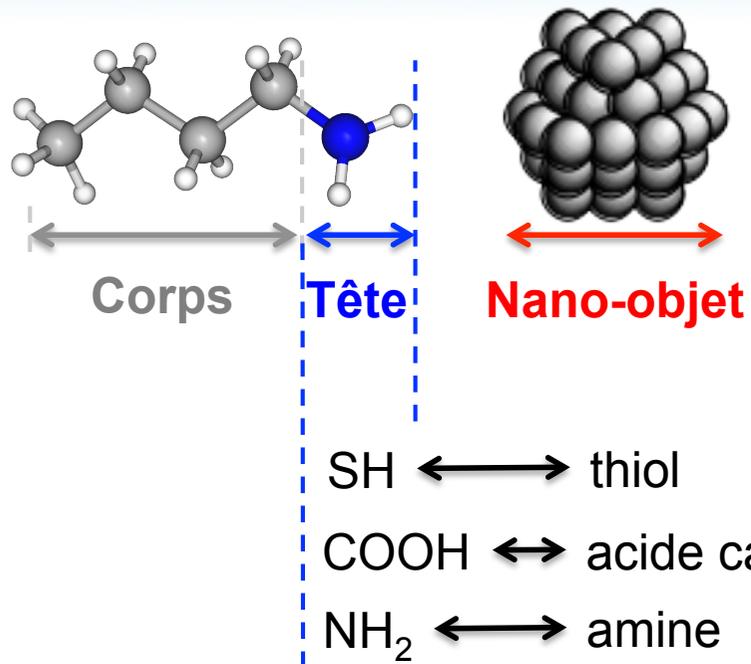


S. Sun et al, Science (2000)

- **Paramètres à la fois flexibles et indépendants**
- **Nombreuses études possibles grâce à la diversité des molécules**

Nano-objets magnétiques issus de la chimie & spintronique

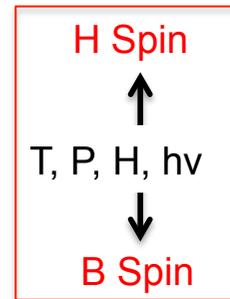
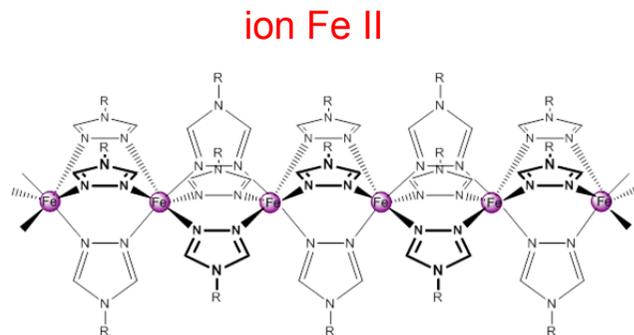
Intérêt ? Manipulation de la polarisation en spin



A. R. Rocha et al. Nat Mater, 2005.

Le corps est complexifiable à souhait...

Composés à transition de spin



A. Bousseksou et al. Chem. Soc. Rev., 2011.

Plan de l'exposé

● Introduction & objectifs

- Mécanismes de transport de charges
- Nano-objets magnétiques & spintronique
- Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes

● Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)

- Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures
- Propriétés de magnéto-transport
- Mesures de transport d'un nano-objet individuel
- Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin

● Conclusion et perspectives

Etat de l'art des systèmes issus de la chimie

Nano-objets à base d'oxydes magnétiques

- Synthèse et manipulation plus aisées
- Mesures de TMR à 300 K
- Difficile de savoir qui joue le rôle des barrières (ligands?, joints de grains?)

N. Taub et al., JMMM 2009.

Nano-objets magnétiques et métalliques

Assemblée 2D de Nps (10 nm) de Cobalt enrobées d'acide oléique

NP oxydées en surface
R trop élevée

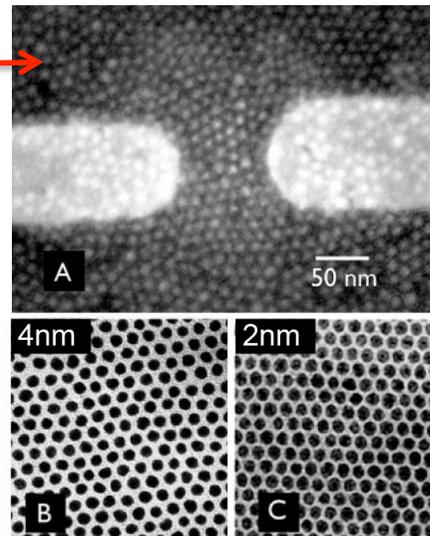


● Recuit à 400 °C sous H₂, 1h

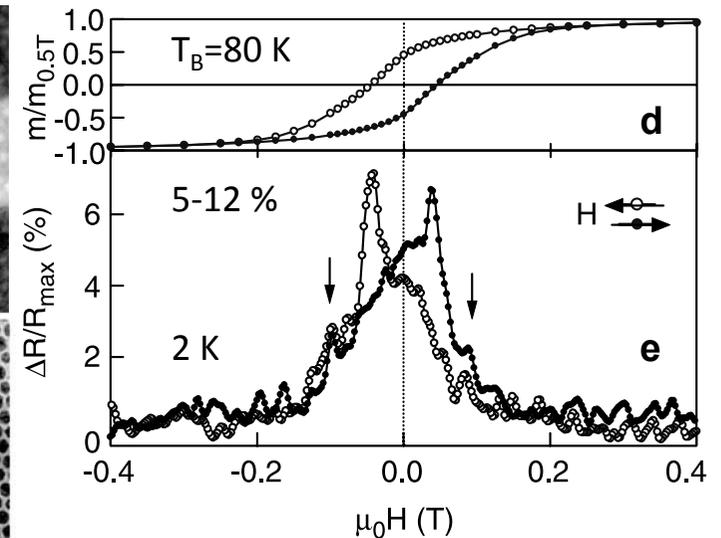
● TMR = 0 pour T > 20 K



- Détérioration des barrières ?
- Oxyde encore en surface ?
- Intrinsèque aux ligands ?



C. T. Black et al., Science, 2000.

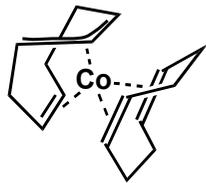


Etat de l'art

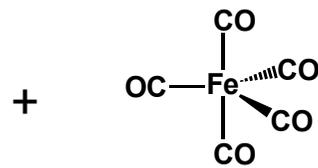
NPs magnétiques de FeCo

R. P. Tan et al. Phys. Rev. B, 2009.

Cobalt
(COD)(COT)

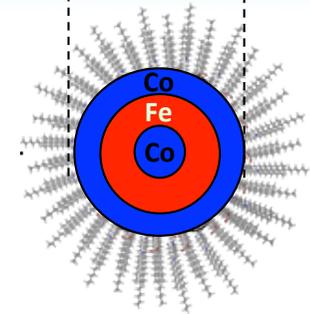


Fer
Pentacarbonyle

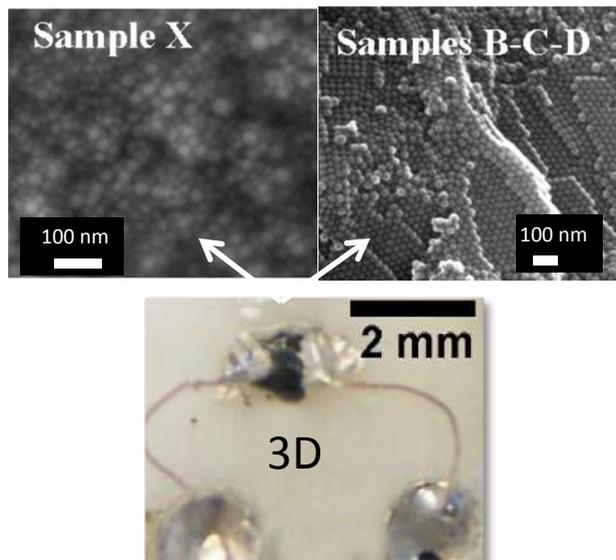


≠
couples acide/amine

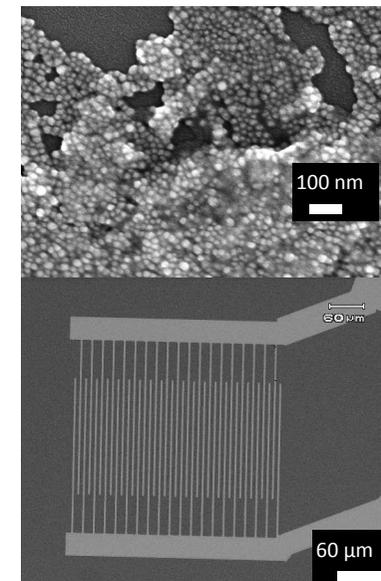
D (10-25 nm)



Super-cristaux 3D



Dépôt par goutte sur électrodes



● N'ont pas présenté de TMR classique

● Effets de MR à fort champ atypiques!

Etat de l'art

NPs magnétiques de FeCo

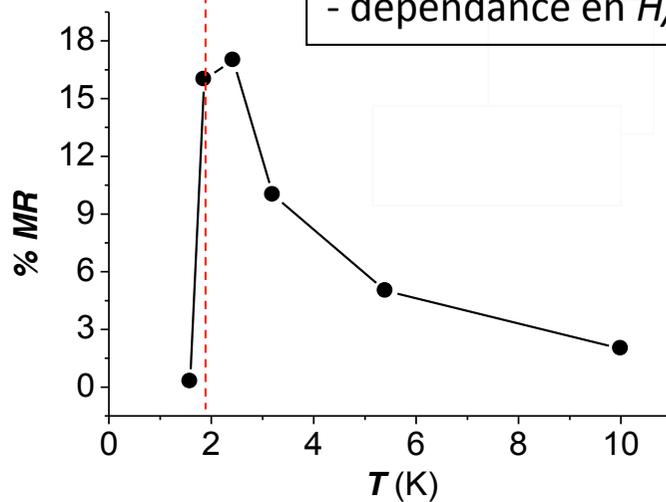
R. P. Tan et al. Phys. Rev. B, 2009.

Pas de MR à fort champ !

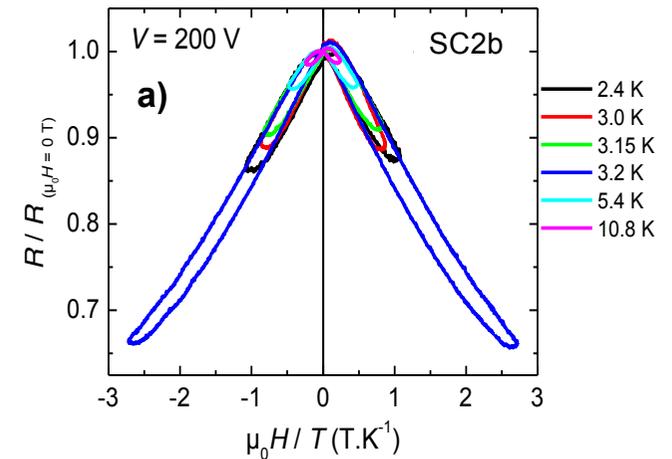
$T \approx 2$ K

MR à fort champ:

- ne sature pas pour $H > 10$ T
- forte amplitude (3000 %)
- forte dépendance en tension
- dépendance en H/T



→ états localisés (ligands/oxydation)
→ présence de précurseurs résiduels (surface/barrière)

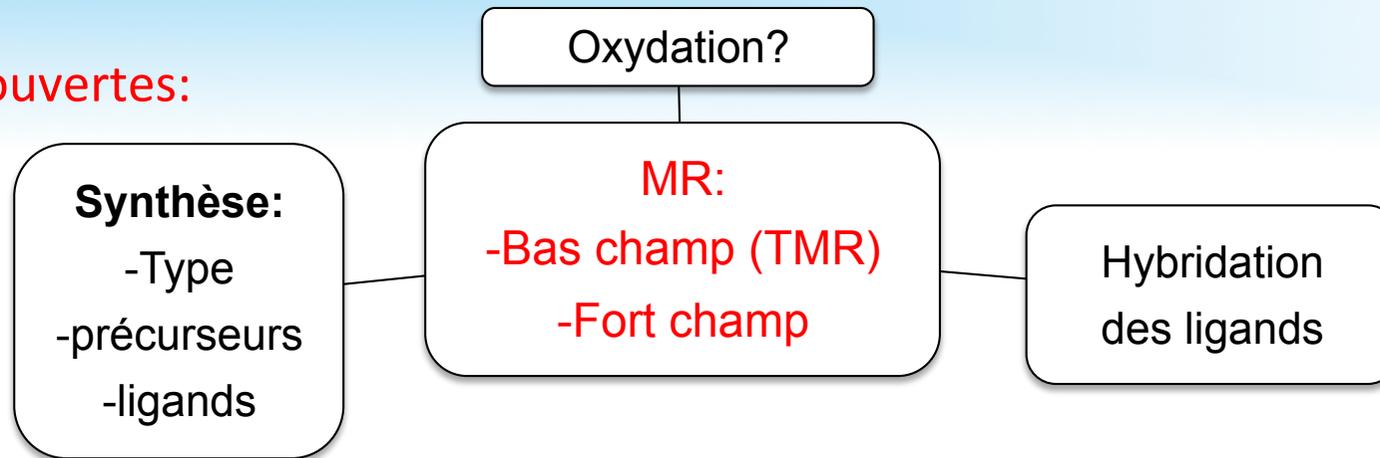


Spins paramagnétiques
(surface/barrière)



Problématique liée aux nano-objets issus de la chimie

Questions ouvertes:



TMR détectable à 300 K?

Simplifions le problème

Collaboration étroite avec les équipes de chimie
-caractérisations poussées
-systèmes variés

~~Oxydation~~

Variation de la dimensionnalité:
-Réseaux 2D/3D
-Nano-objet unique

~~Recuit~~

Plan de l'exposé

● Introduction & objectifs

- Mécanismes de transport de charges
- Nano-objets magnétiques & spintronique
- Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes

● Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)

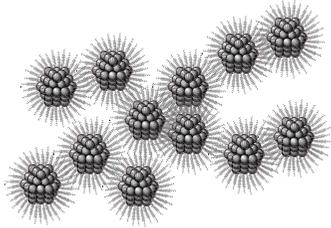
- Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures
- Propriétés de magnéto-transport
- Mesures de transport d'un nano-objet individuel
- Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin

● Conclusion et perspectives

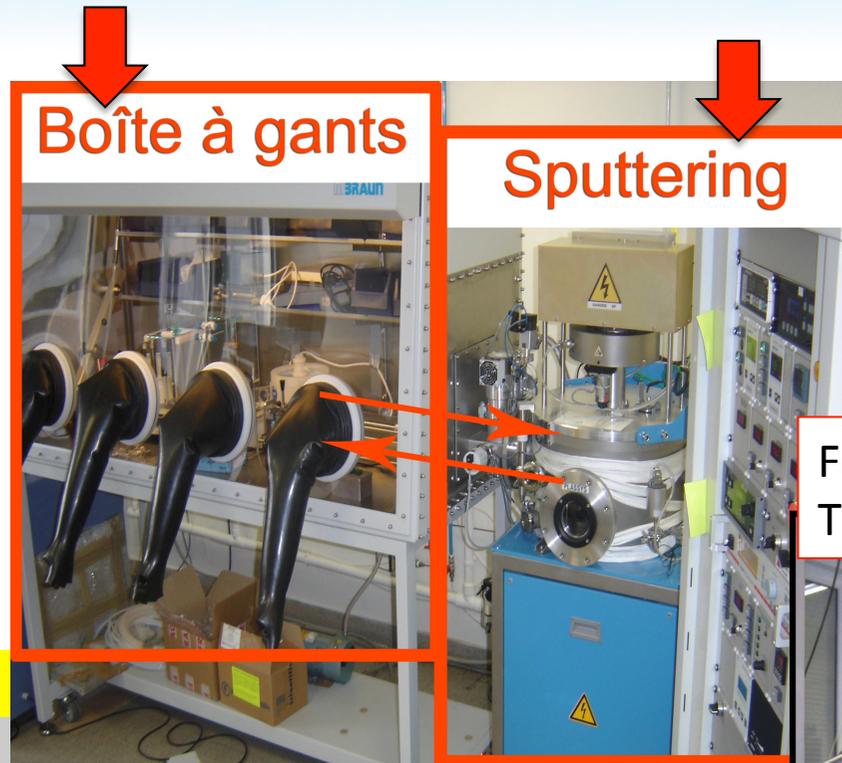
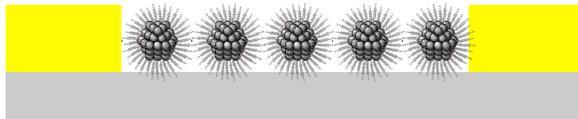
En réponse à la problématique précédente

Boîte à gants connectée à un bâti de dépôt ultra vide

1: Nano-objets purifiés, puis transférés en BAG

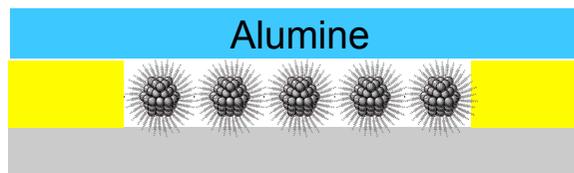


2: Intégration des nano-objets

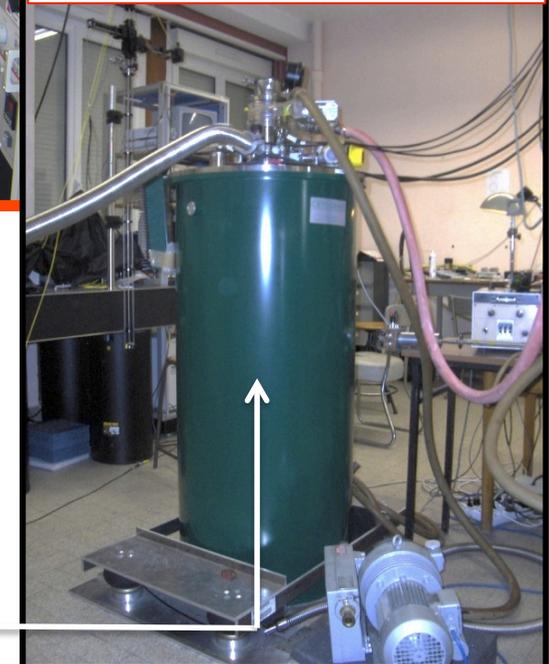


Fort champ (H_{\max} 10 T)
T (300-1.5 K)

3: Couche de protection
(alumine cible, Ar)



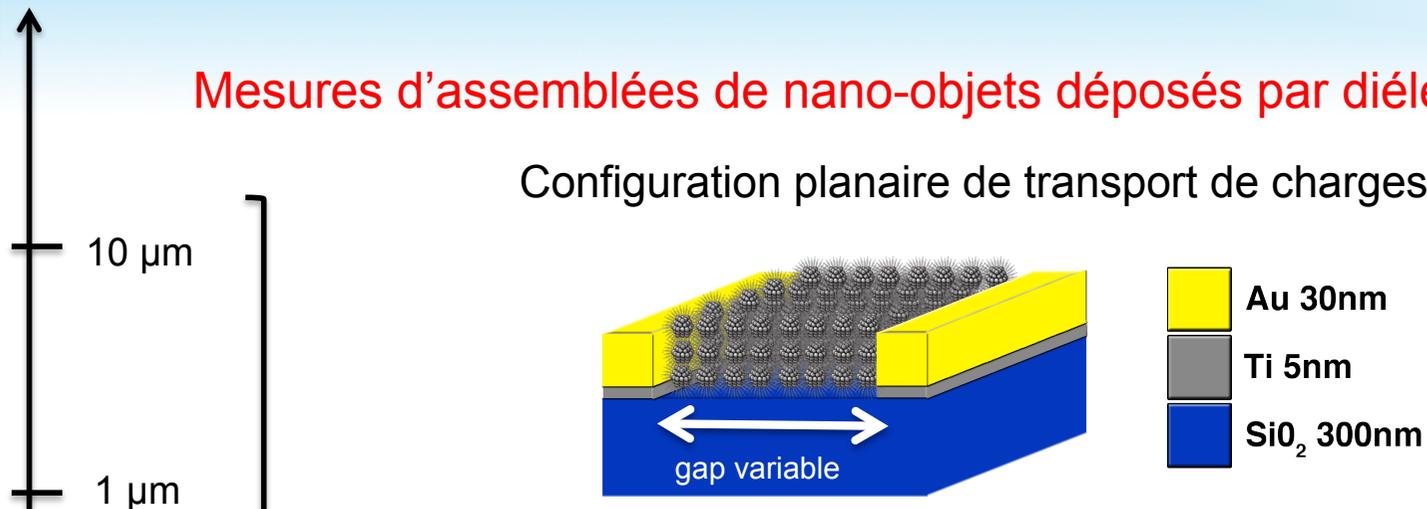
Elaboration des dispositifs sans passage à l'air



Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures

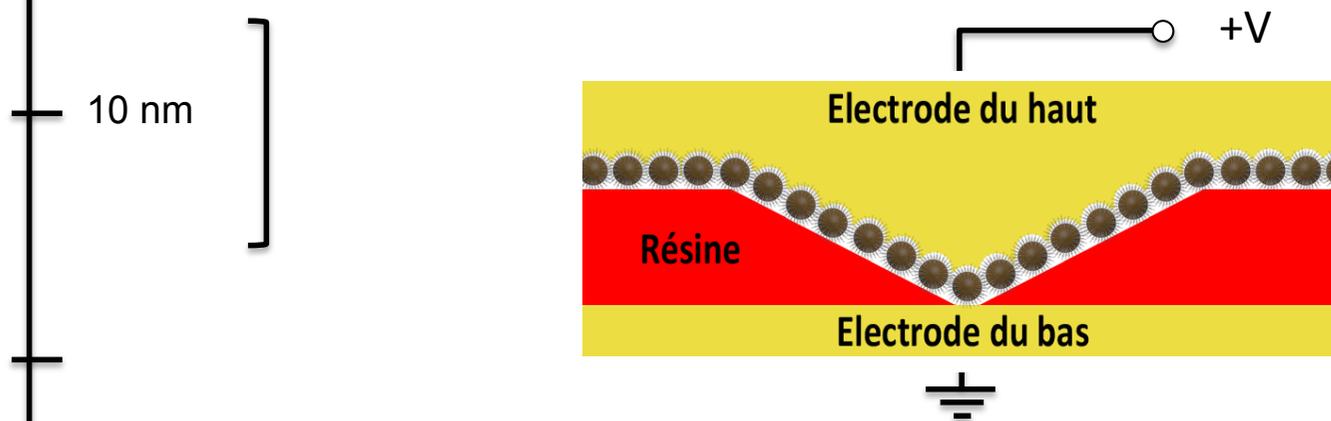
Mesures d'assemblées de nano-objets déposés par diélectrophorèse (DEP)

Configuration planaire de transport de charges



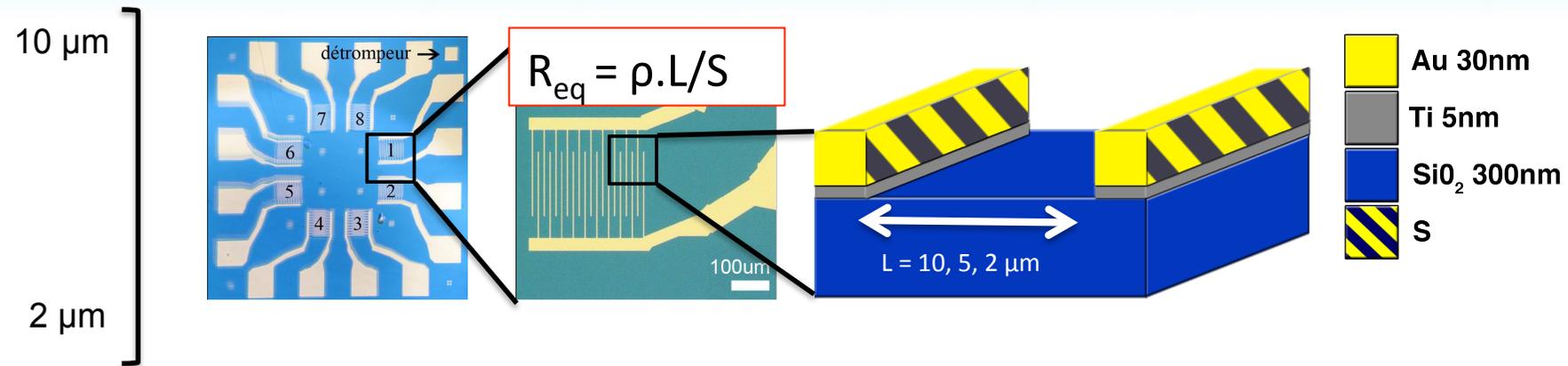
Dispositif dédié aux mesures de nano-objets uniques (Nanoindentation & Dip coating)

Configuration verticale de transport de charges

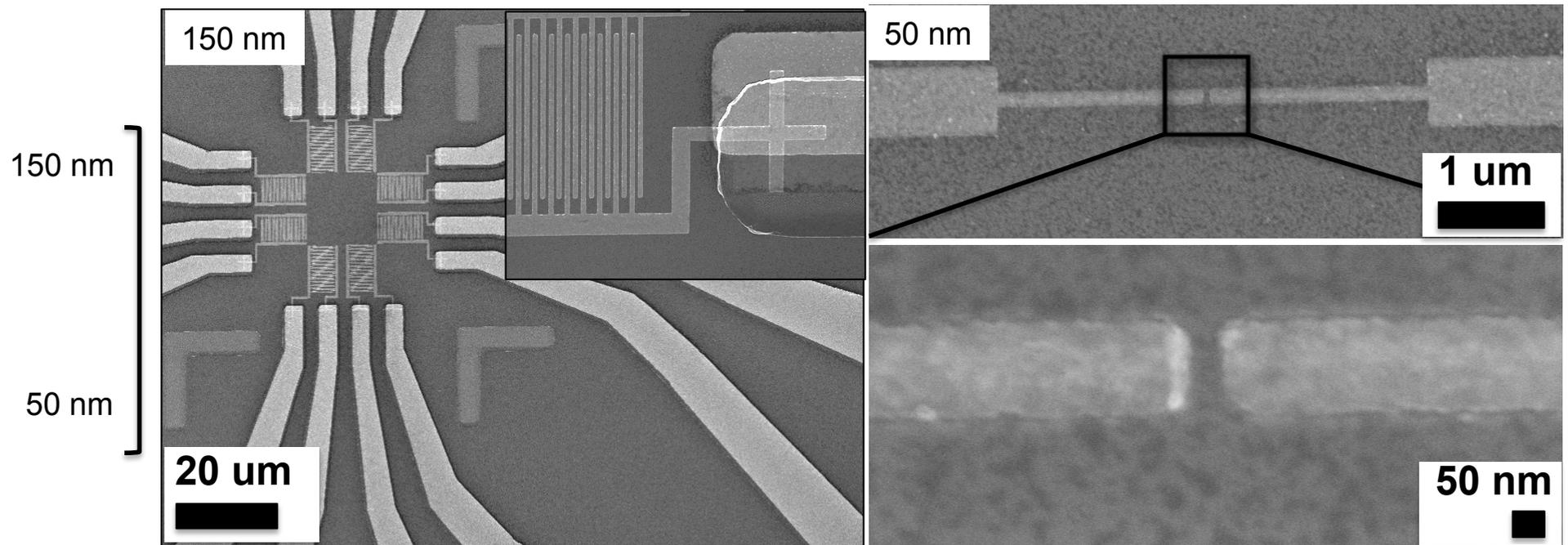


Dispositifs de mesures (configuration planeaire)

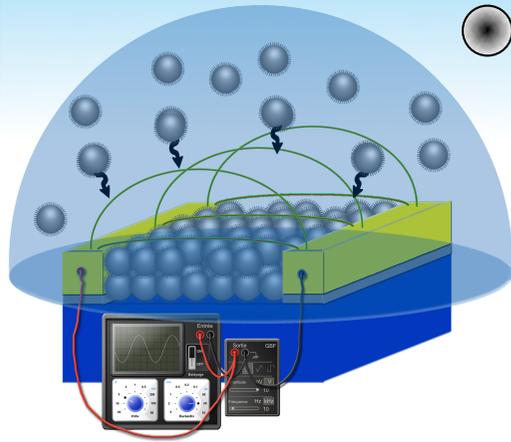
Elaboration d'électrodes par lithographie optique



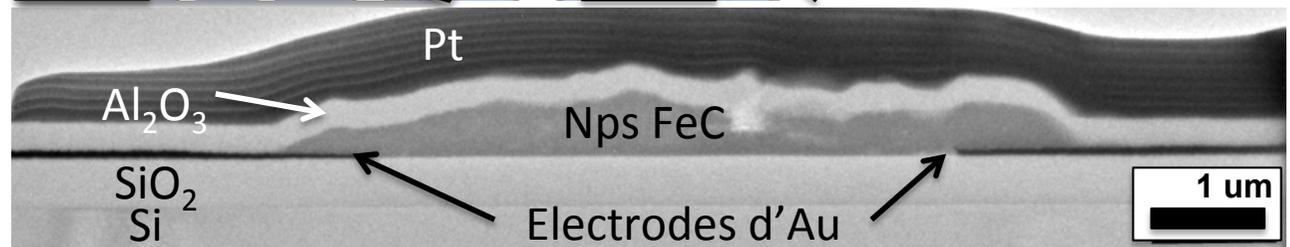
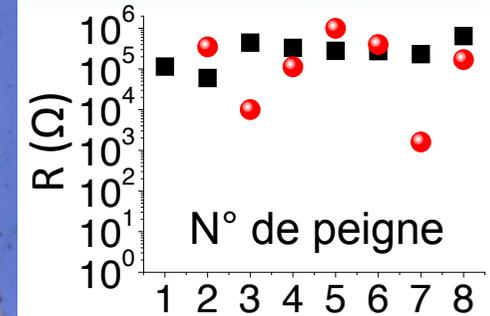
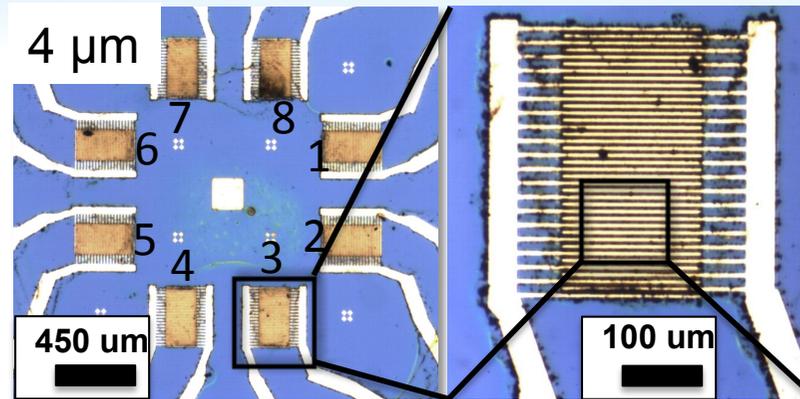
Elaboration d'électrodes par lithographie électronique



Intégration de nano-objets par diélectrophorèse (DEP)



● Efficace pour différents types de métaux, de ligands, de taille, de forme



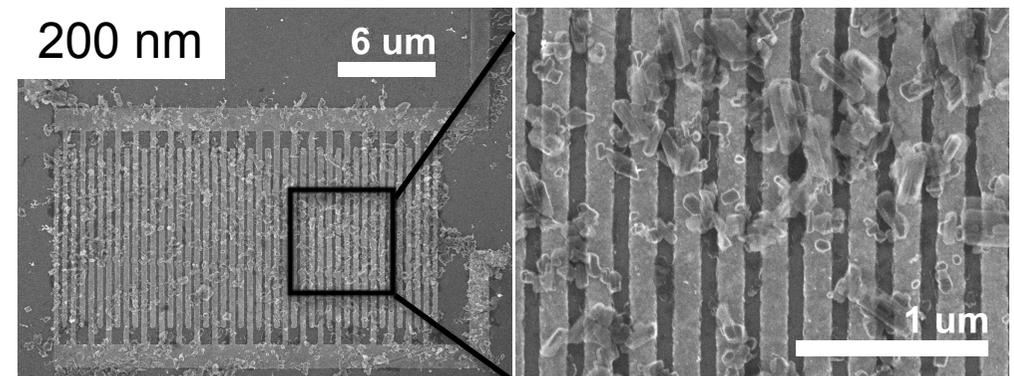
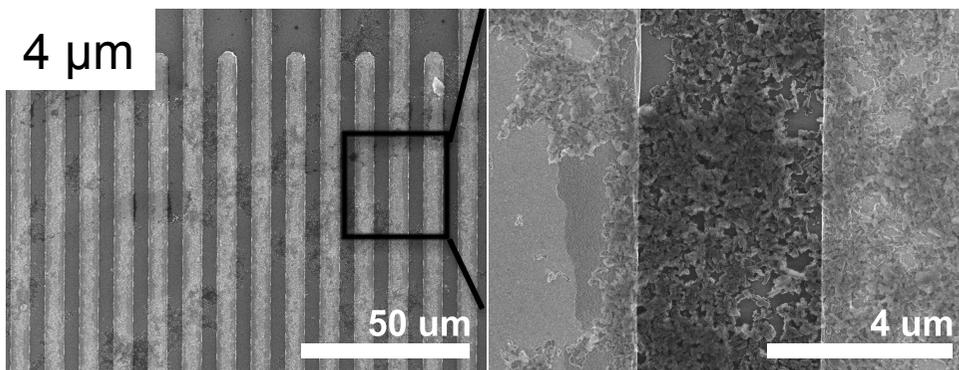
Résistances mesurables à 300 K sans recuit!

● 7 V_{RMS}

● 10 kHz

● 30 s

● Composés à transition de spin (peu sensibles à l'oxydation)

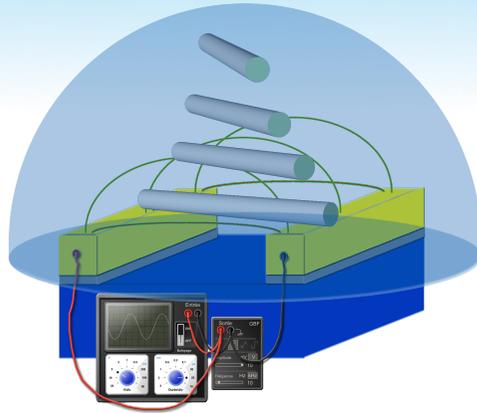


Intégration de nano-objets par diélectrophorèse (DEP)

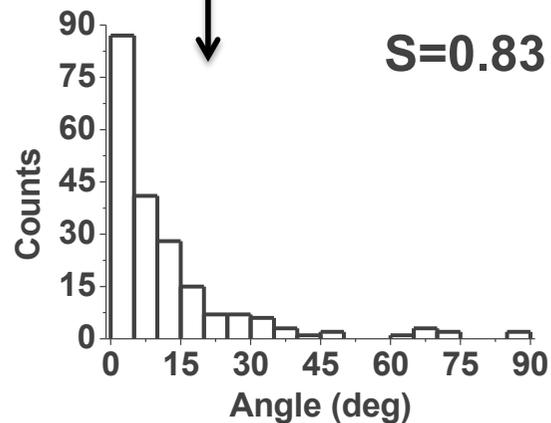
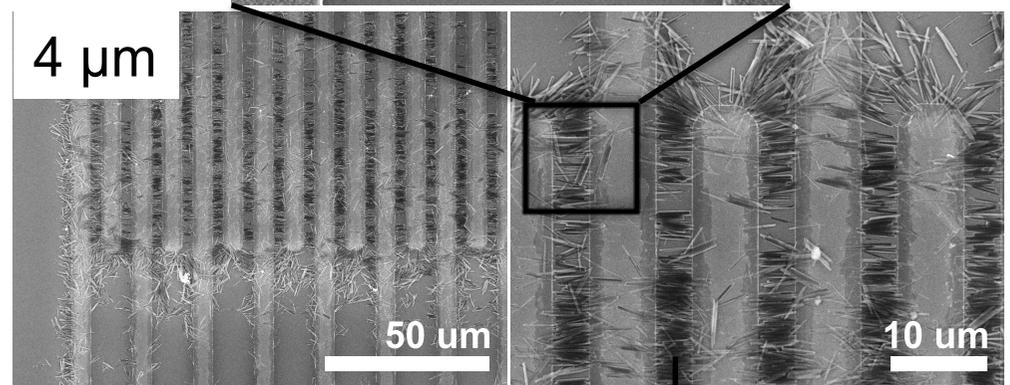
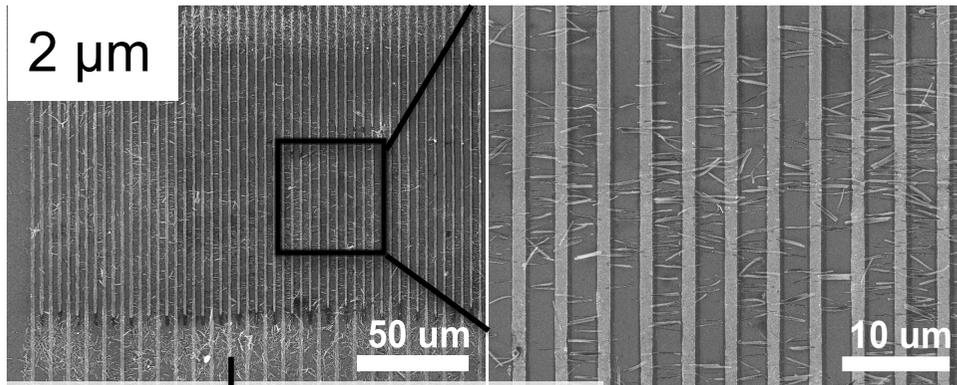
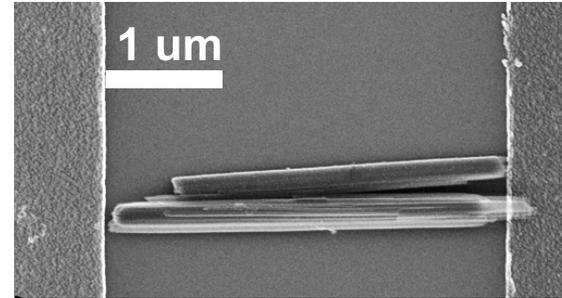
7 V_{RMS}

10 kHz

30 s

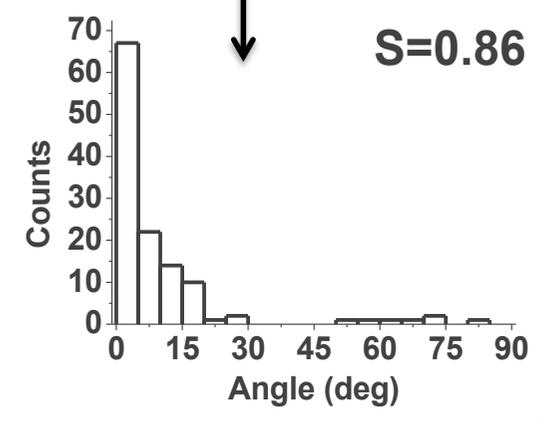


Couple d'orientation appliqué sur les mêmes composés (mais de forme anisotrope)



$$S = \langle 2 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

Si S = 1
Nano-objets alignés



Plan de l'exposé

● Introduction & objectifs

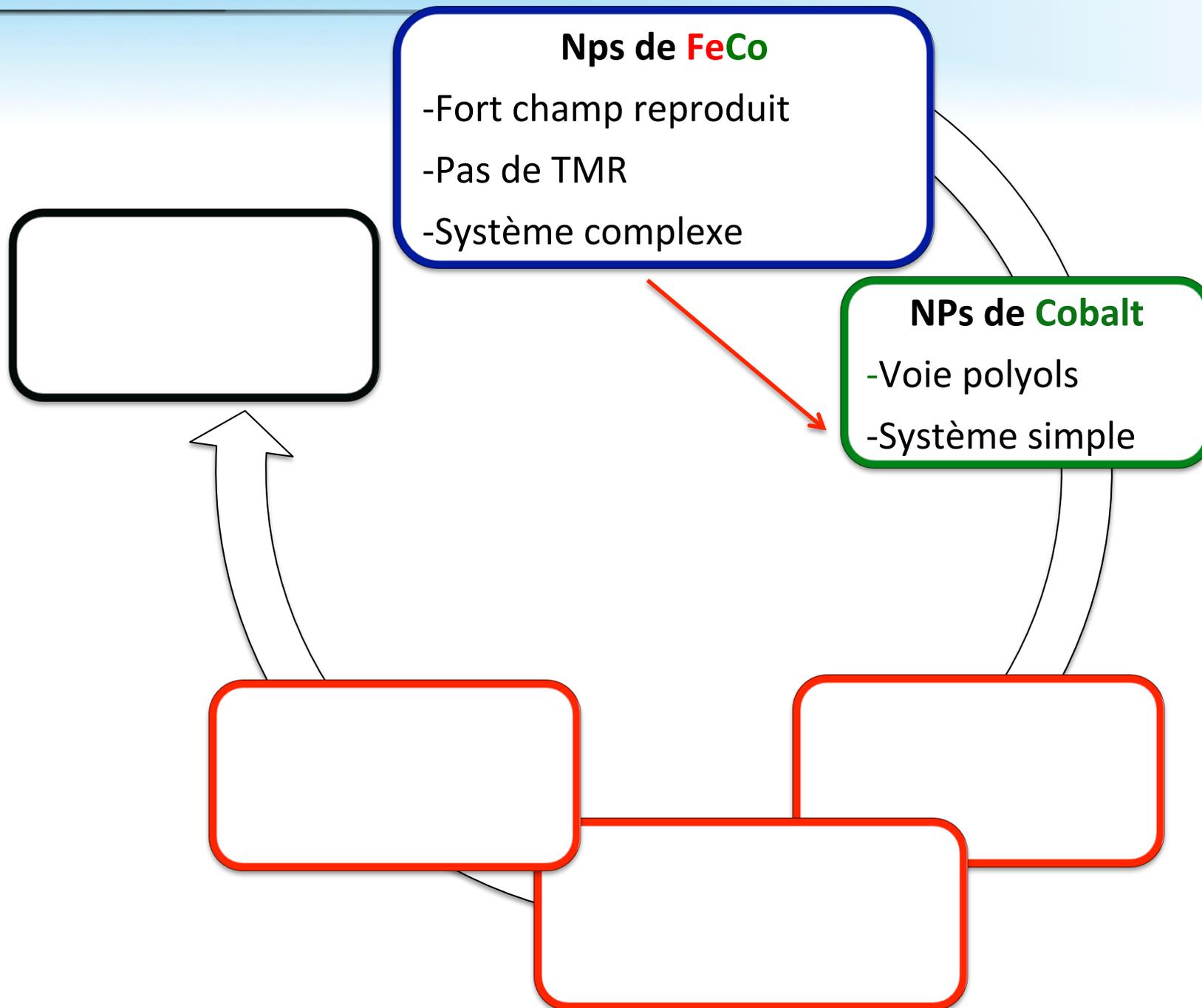
- Mécanismes de transport de charges
- Nano-objets magnétiques & spintronique
- Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes

● Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)

- Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures
- Propriétés de magnéto-transport
- Mesures de transport d'un nano-objet individuel
- Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin

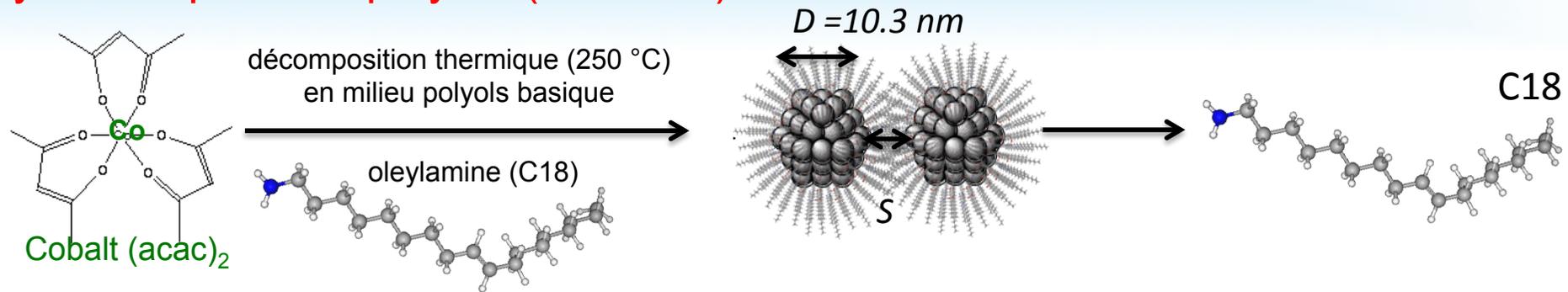
● Conclusion et perspectives

Propriétés de magnéto-transport de nano-objets magnétiques



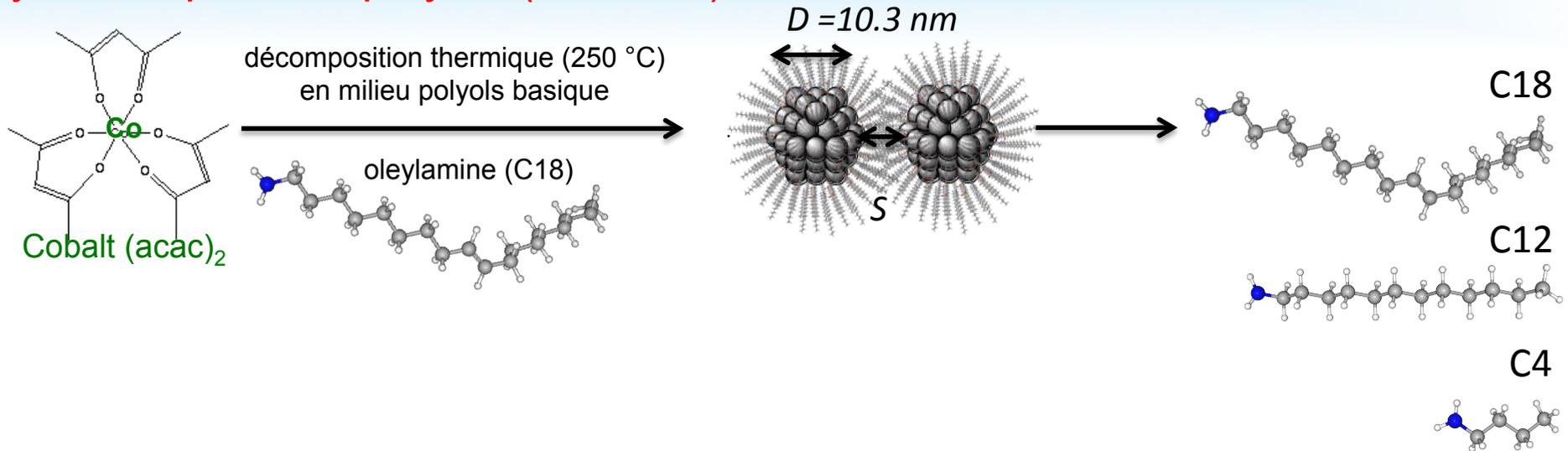
Propriétés de magnéto-transport de NPs **Cobalt**

Synthèse par voie polyols (modifiée)



Propriétés de magnéto-transport de NPs **Cobalt**

Synthèse par voie polyols (modifiée)



Echange de ligands
sur un même lot de NPs

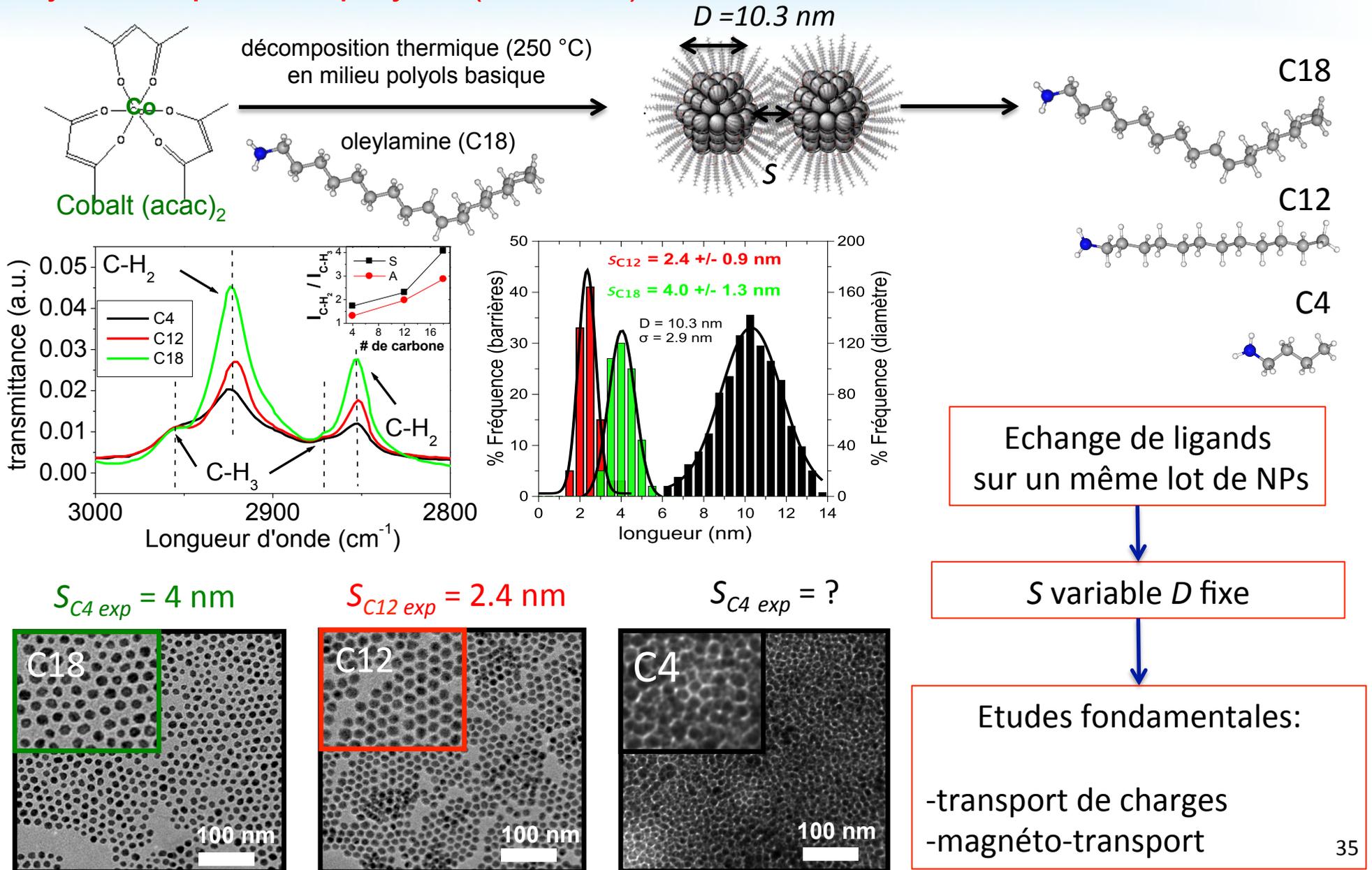
S variable D fixe

Etudes fondamentales:

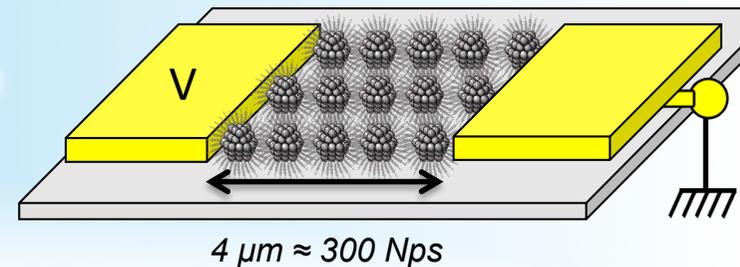
- transport de charges
- magnéto-transport

Propriétés de magnéto-transport de NPs Cobalt

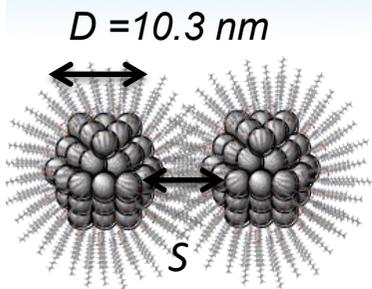
Synthèse par voie polyols (modifiée)



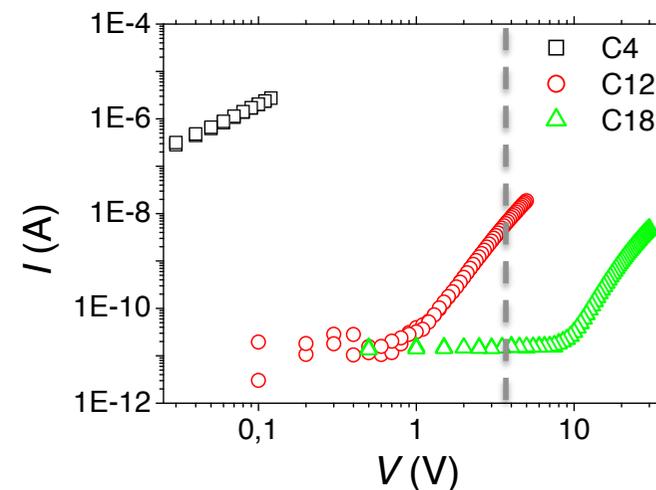
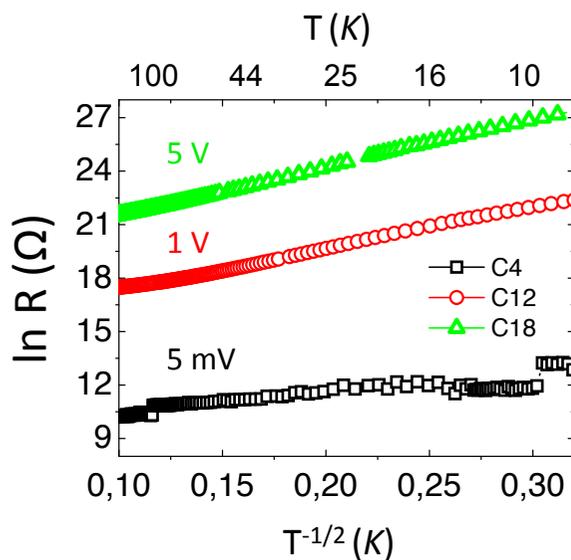
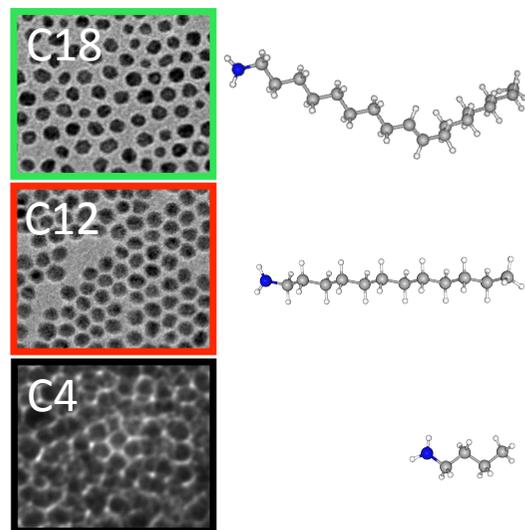
Propriétés de magnéto-transport de NPs Co



Propriétés de transport avec S variable et D fixe



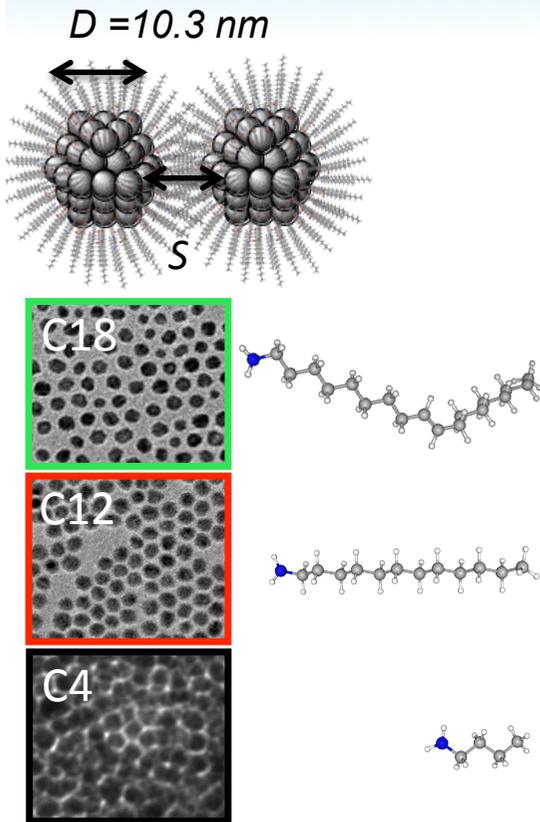
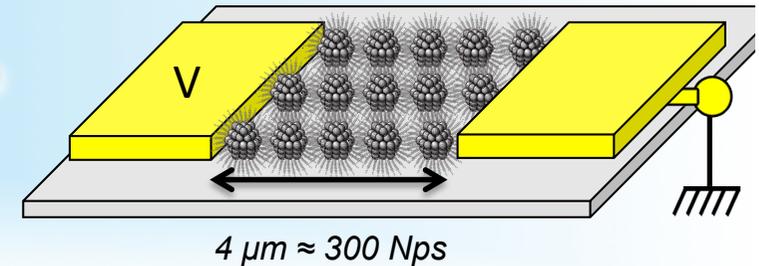
$R \uparrow$ de 2-3 ordres de grandeurs entre 100 et 10 K et dépend fortement de S



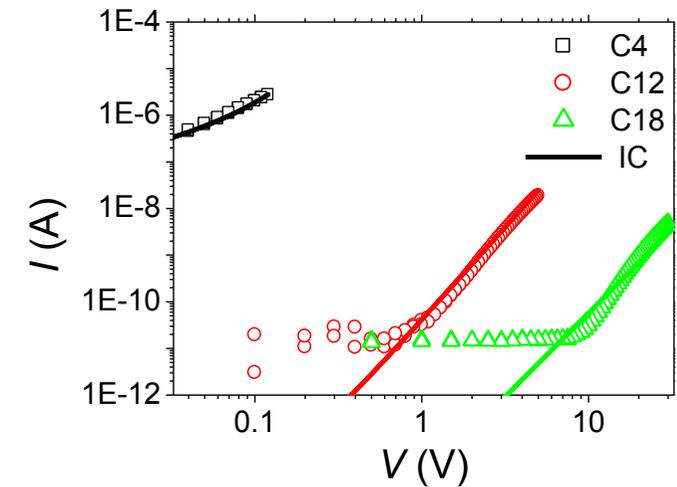
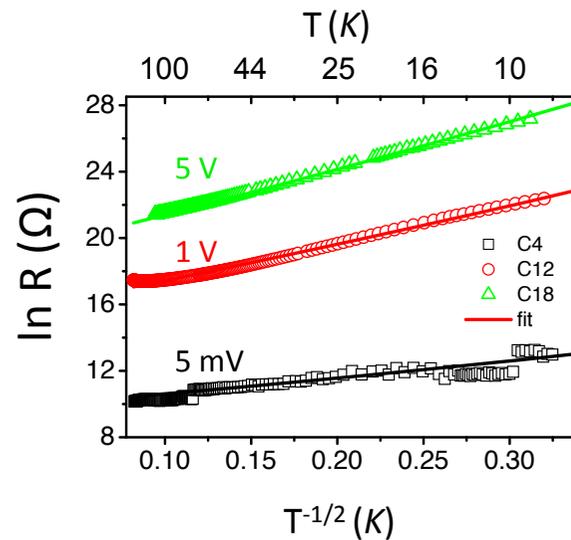
- Preuve de l'échange de ligands en surface des nano-objets
- $\alpha = 1/2$ \longrightarrow Régime de cotunneling inélastique
- Modélisation \longrightarrow Extraction de: $\longrightarrow T_0(S)? \xi(S)?$

Propriétés de magnéto-transport de NPs Co

Propriétés de transport avec S variable et D fixe



Modélisation simultanée des $R(T,S)$ et des $I(V,S)$



Seul $E_{C\Sigma}$ dépendant de (S,D,N) peut tout modéliser

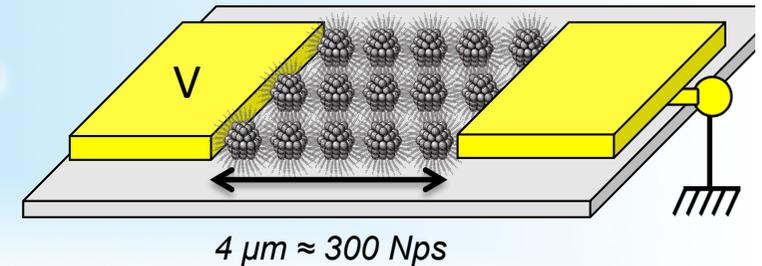


Injection des paramètres déduits des clichés TEM

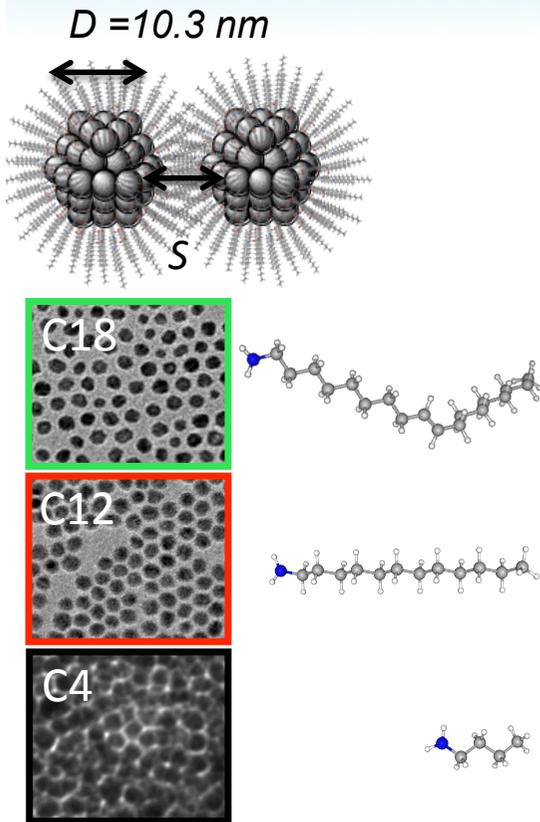


$(S_{C4} = 0.5 \text{ nm}) \approx (S_{C4_{th}} = 0.6 \text{ nm}) \Rightarrow$ forte inter-digitation

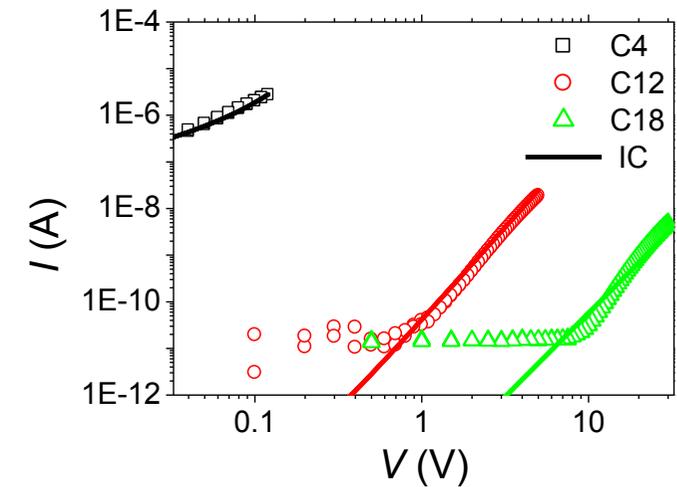
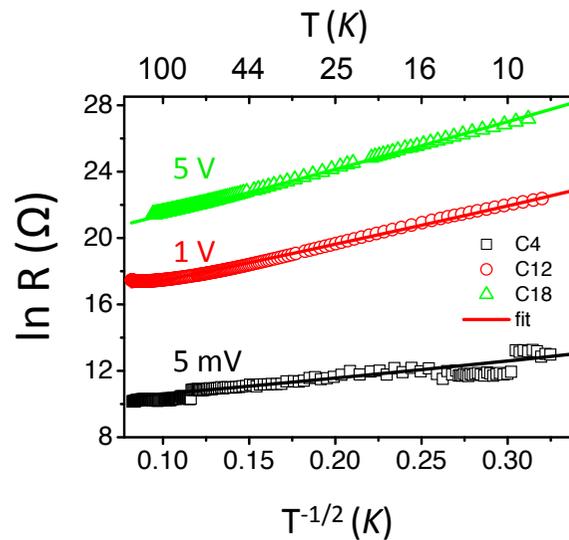
Propriétés de magnéto-transport de NPs Co



Propriétés de transport avec S variable et D fixe



Modélisation simultanée des $R(T,S)$ et des $I(V,S)$



S (nm)	T_0 (K)	$E_{C\Sigma}$ (K)	$\xi(r)$
4	700	70	0.30
2.4	440	60	0.40
0.5	100	35	0.98



Seul $E_{C\Sigma}$ dépendant de (S,D,N) peut tout modéliser



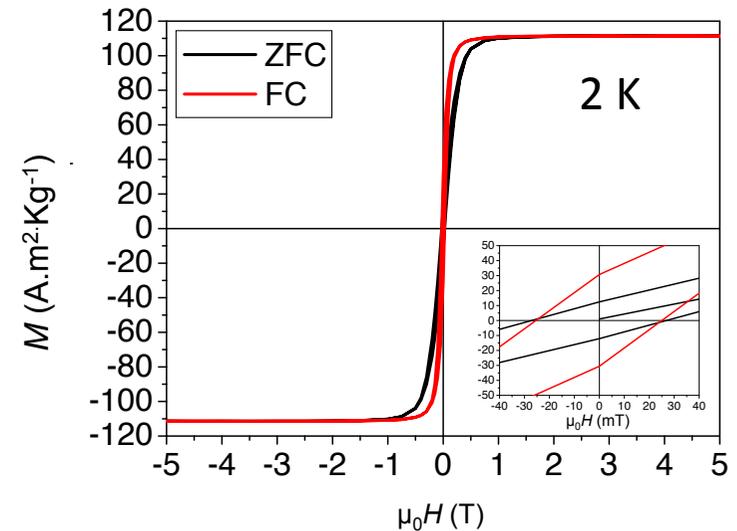
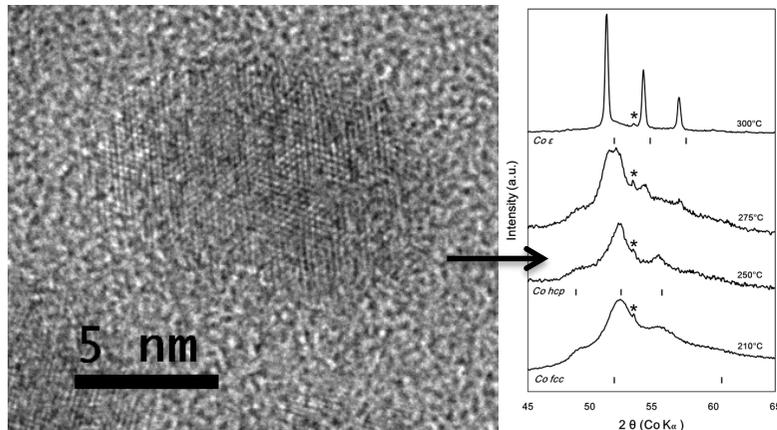
Injection des paramètres déduits des clichés TEM



$(S_{C4} = 0.5 \text{ nm}) \approx (S_{C4 \text{ th}} = 0.6 \text{ nm}) \Rightarrow$ forte inter-digitation

Propriétés de magnéto-transport de NPs de Cobalt

Propriétés structurales et magnétiques



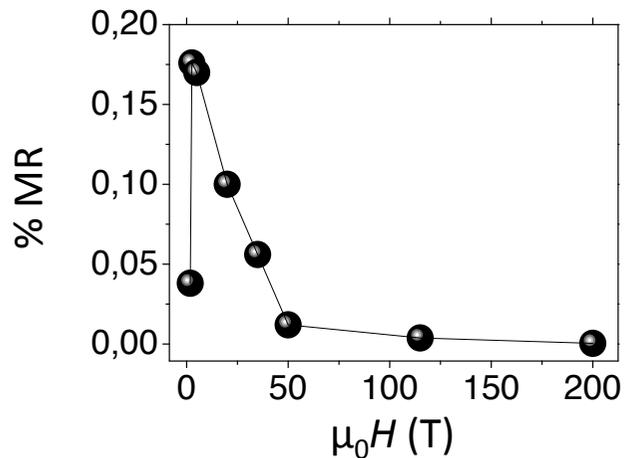
- HRTEM: NPs faiblement cristallisées
- Diagramme de diffraction X: mélange de 2 phases cristallines => hcp et fcc
- M_s : faible ($111 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Kg}^{-1}$) par rapport au massif ($163 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Kg}^{-1}$) + faible $\mu_0 H_C$ (27 mT)
- ZFC/FC (5T) non décalée => pas de couplage magnétique d'échange
- Présence de CO libéré au cours de la synthèse via la décomposition de l'acac ?

- carburation partielle du coeur de cobalt
- réduction du μ_B de surface

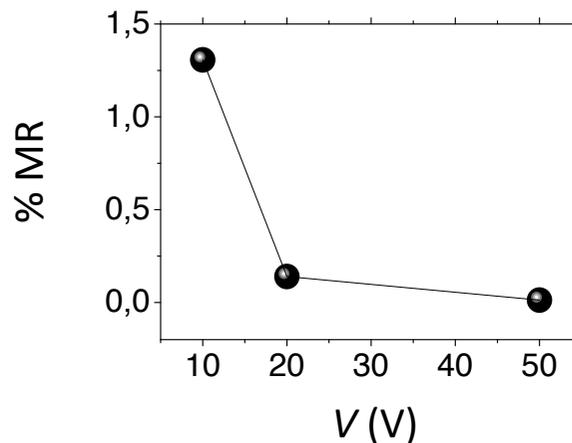
Propriétés de magnéto-transport de NPs de Cobalt

Propriétés de magnéto-transport

● Pas de TMR sur les 3 échantillons

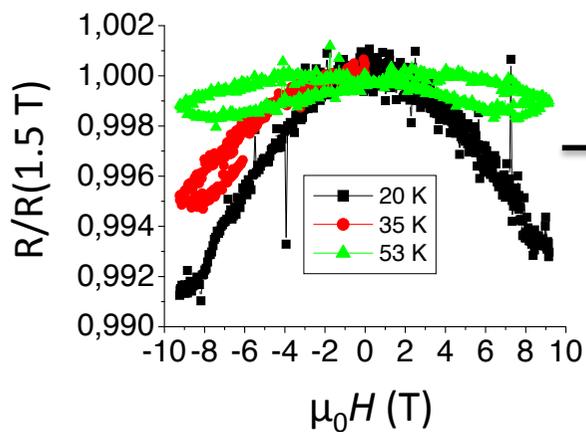


● Effet à fort champ sur l'échantillon C18

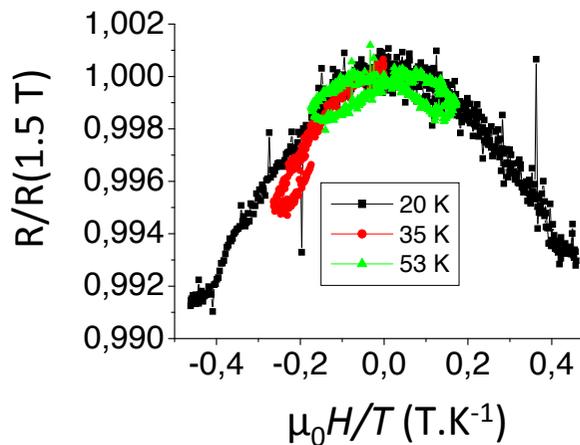


Comportement similaire aux NPs de FeCo

● Faible amplitude (1.2 % / T max)



20 V
H/T

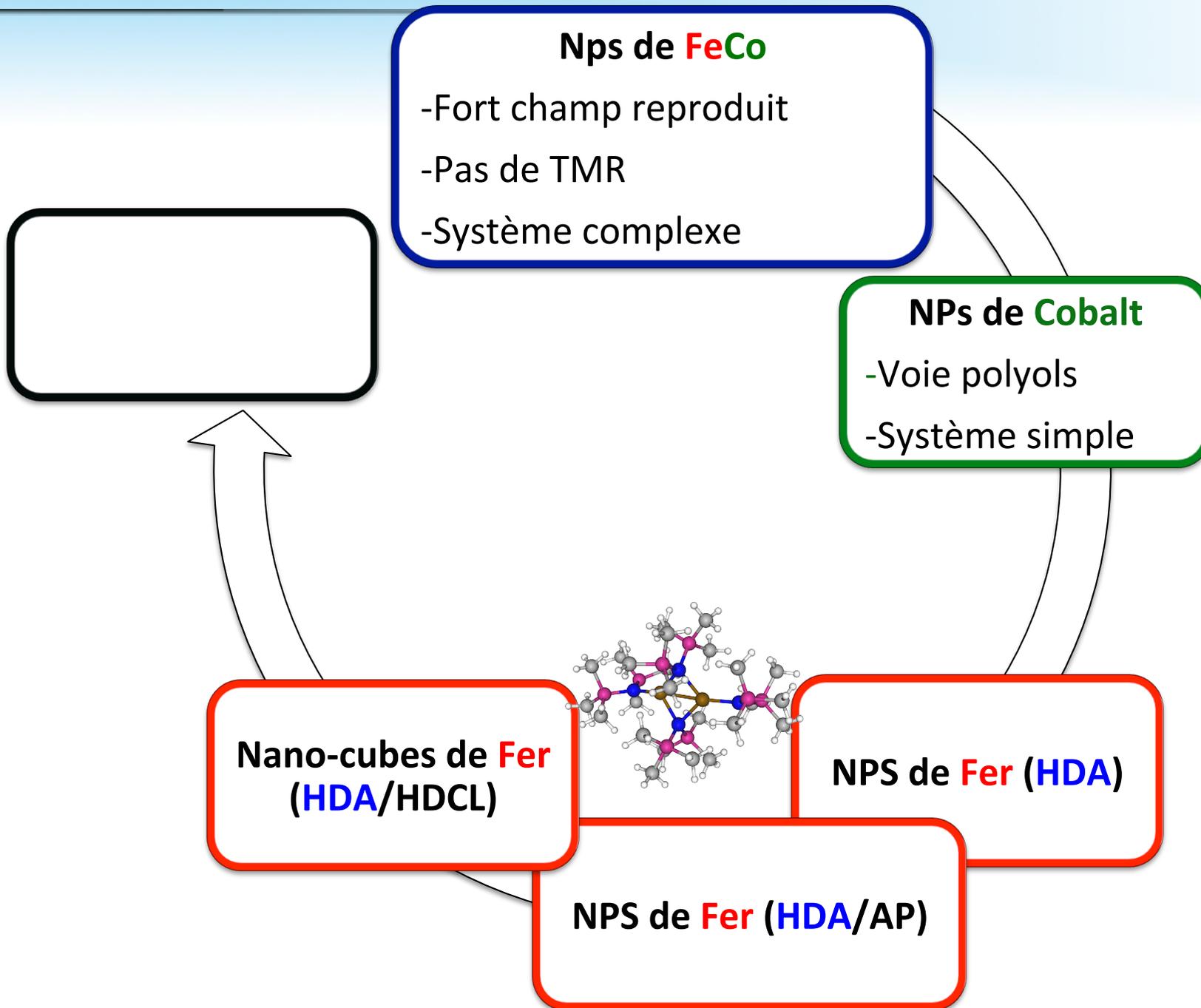


Propriétés communes avec les NPs de FeCo ?



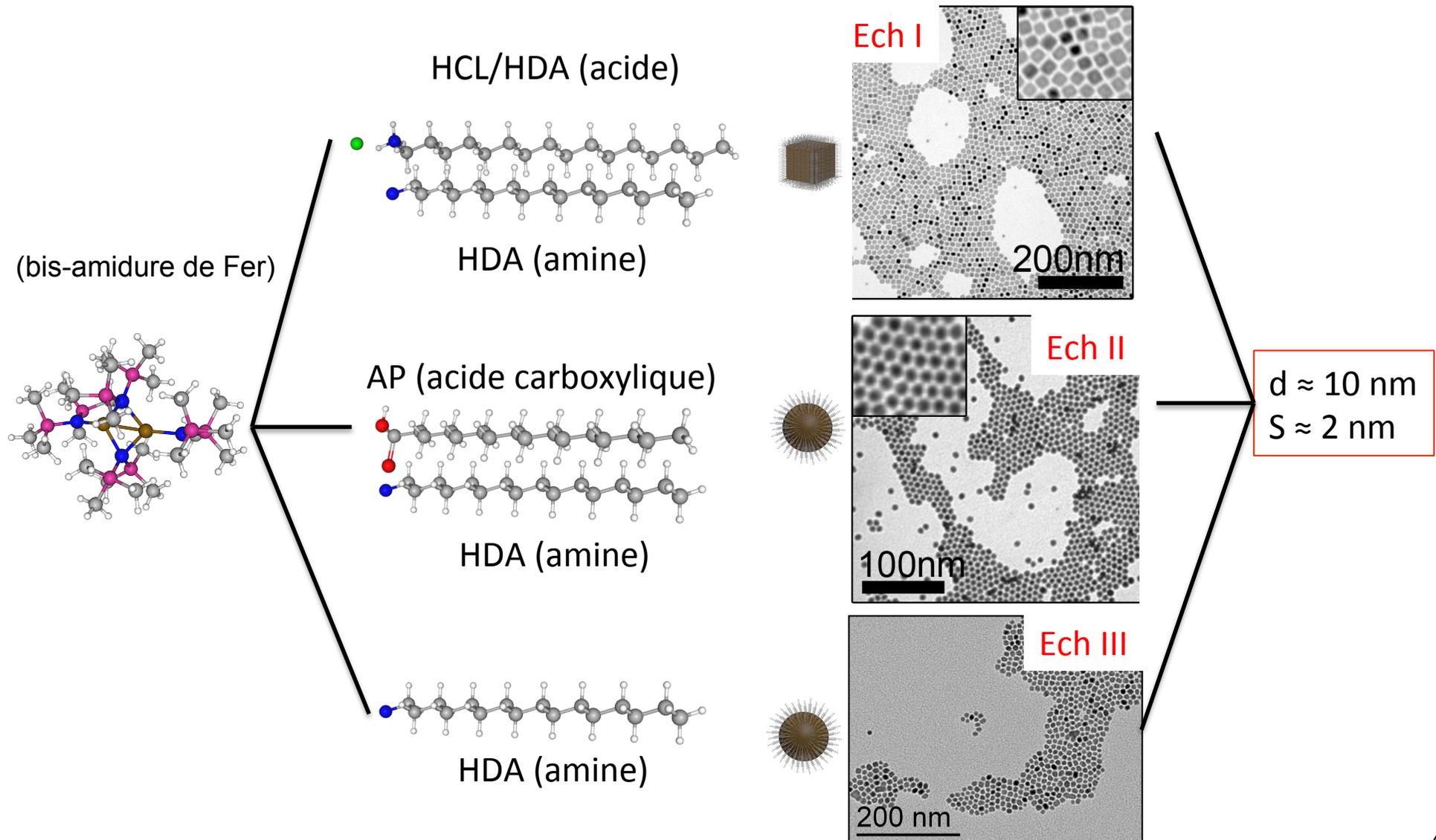
- Faible Ms
- Carburation à coeur ?
- Coordination du CO ?

Propriétés de magnéto-transport de nano-objets magnétiques



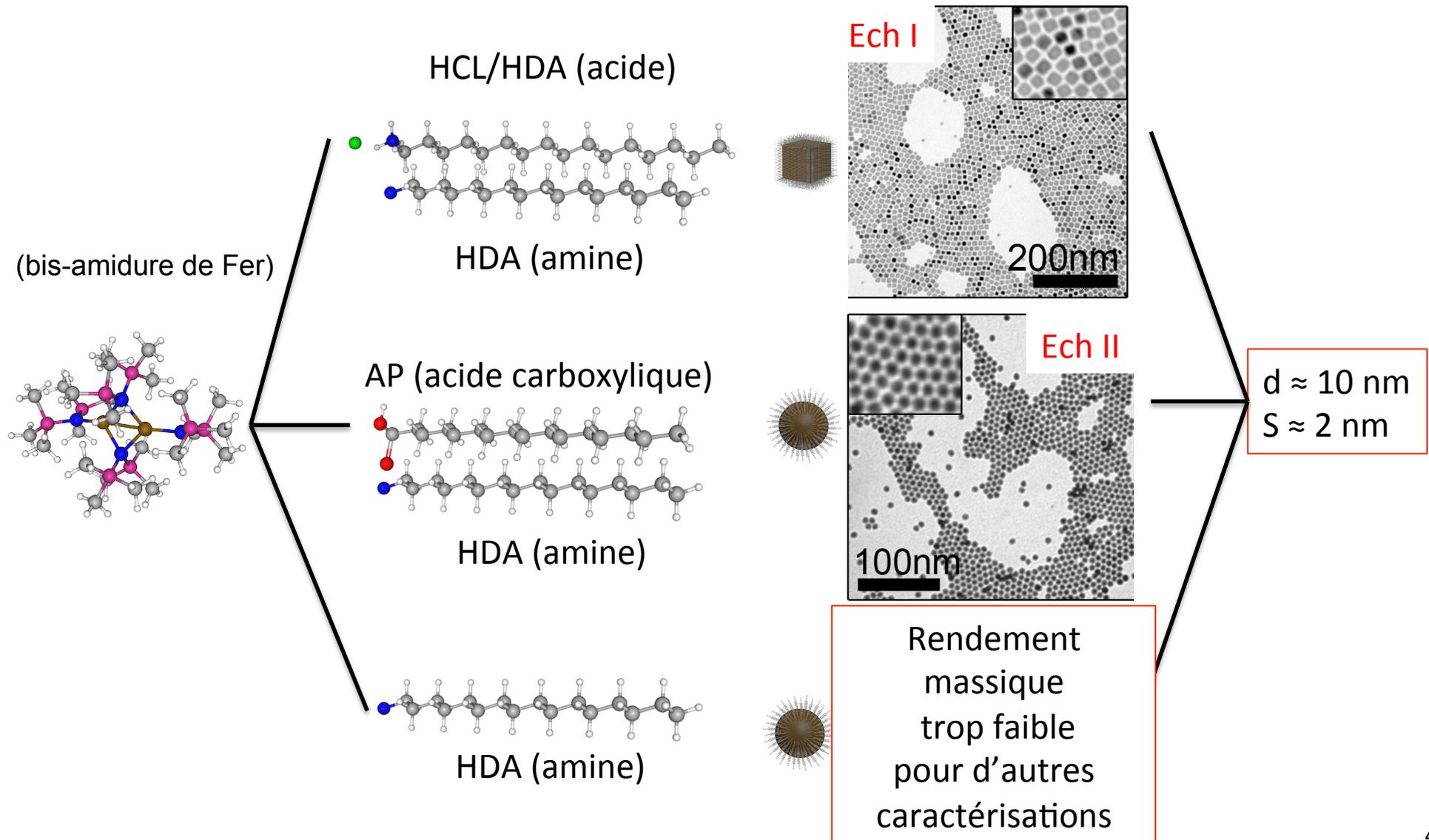
Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Synthèse par voie organométallique



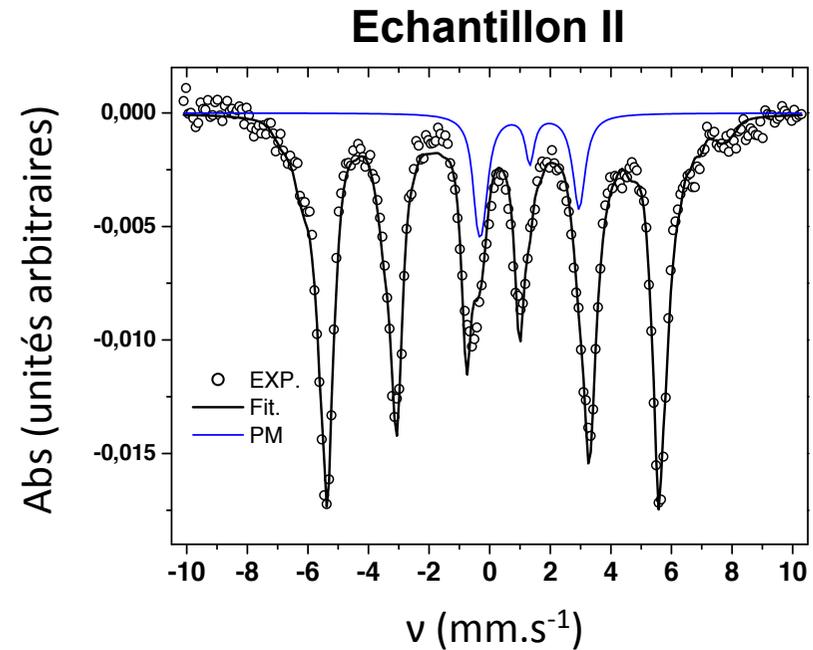
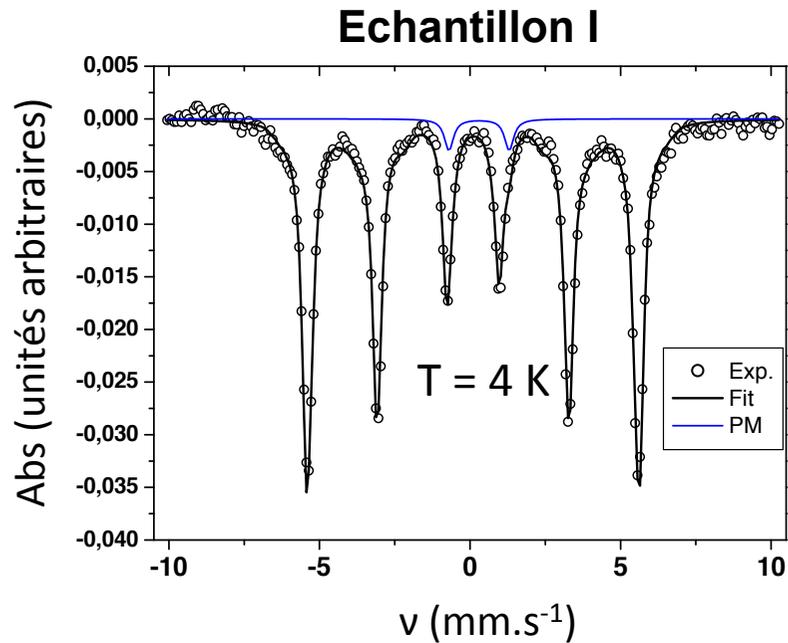
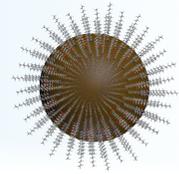
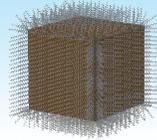
Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Synthèse par voie organométallique



Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

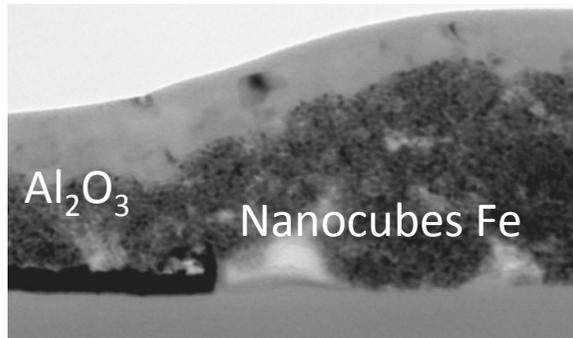
Propriétés métalliques



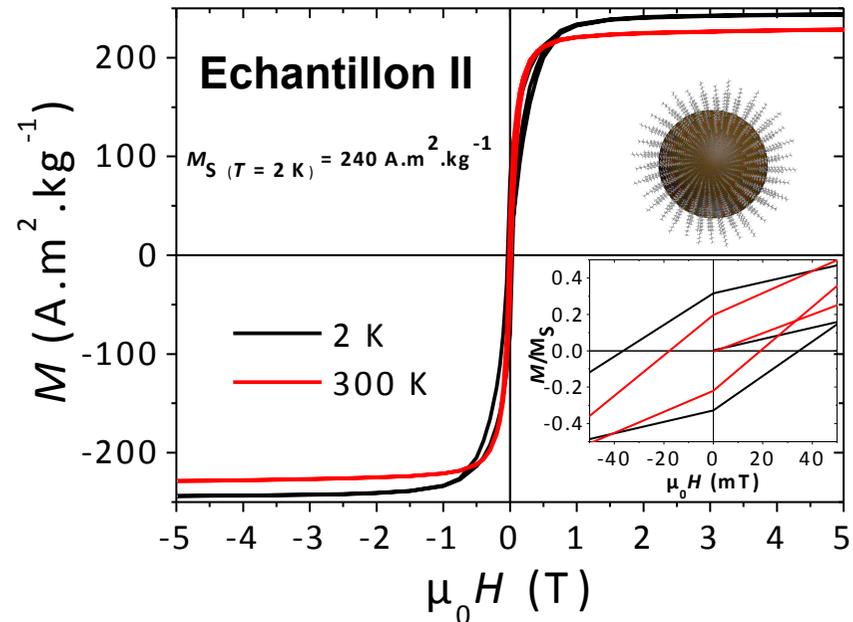
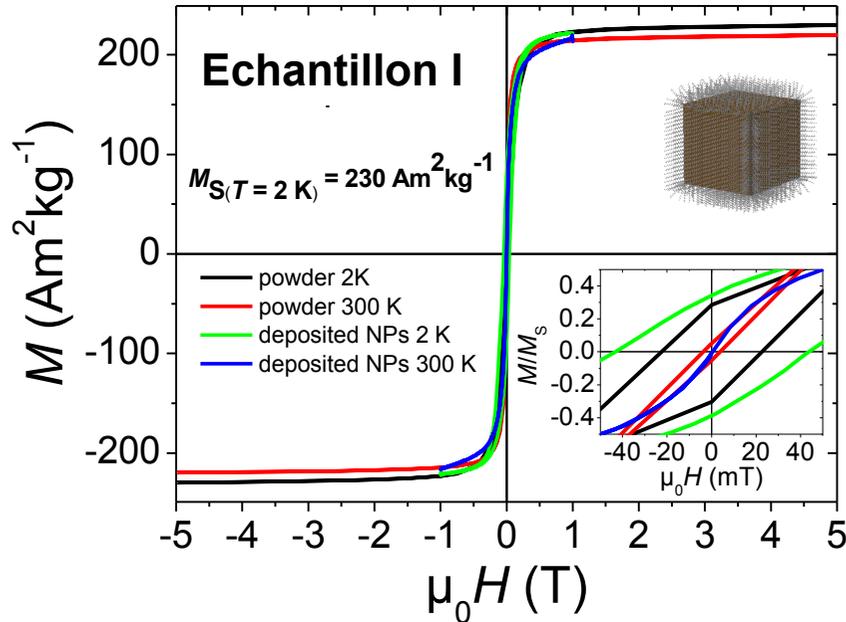
La spectroscopie Mössbauer confirme le caractère métallique des nano-objets après synthèse

Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Propriétés magnétiques



		M_S (300 K) (emu.g ⁻¹)	M_S (2 K) (emu.g ⁻¹)	$\mu_0 H_C$ (300 K) (mT)	$\mu_0 H_C$ (2 K) (mT)
Ech I	poudre	220 ± 22	230 ± 23	4	23
	dépôt sur peigne	-	-	0	43
Ech II (poudre)		229 ± 23	243 ± 25	18	36

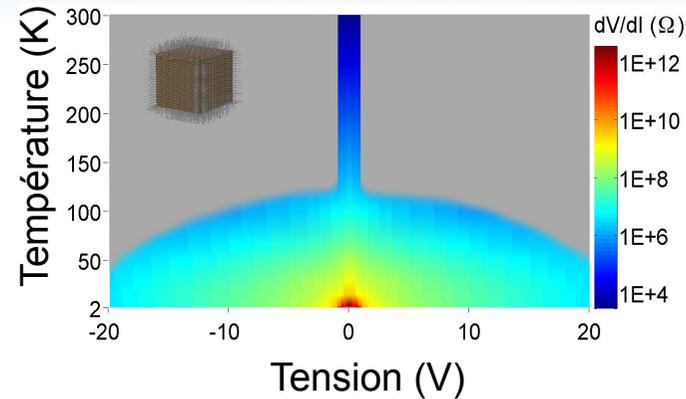
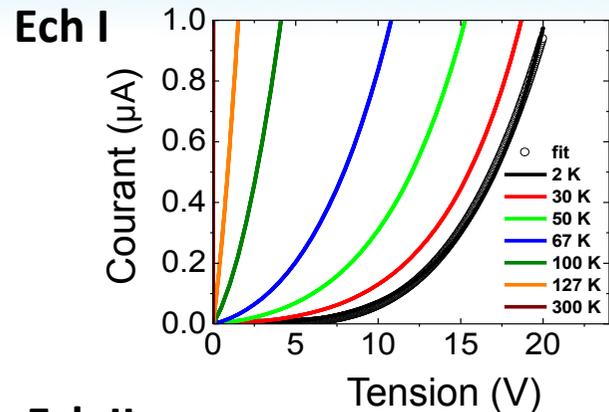


Propriétés magnétiques semblables au Fer massif

Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

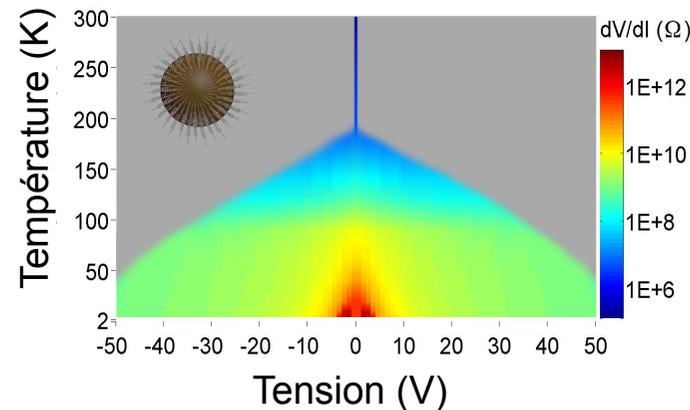
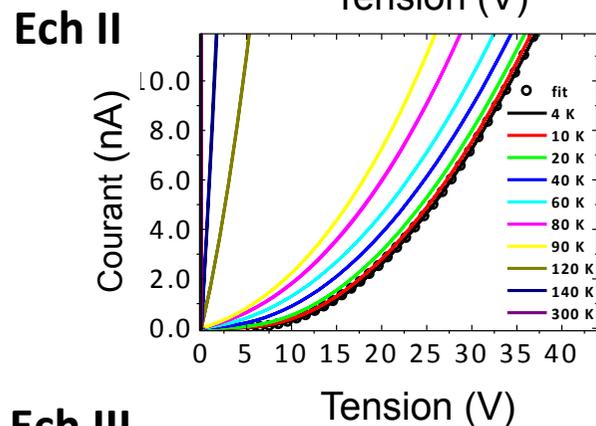
Propriétés de transport de charges

J. Dugay, R. P. Tan et al., Nano Letters, 2011.



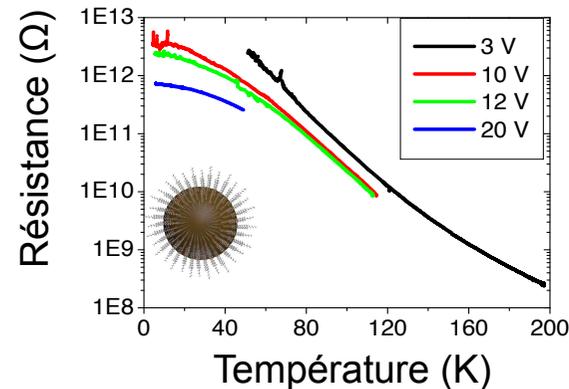
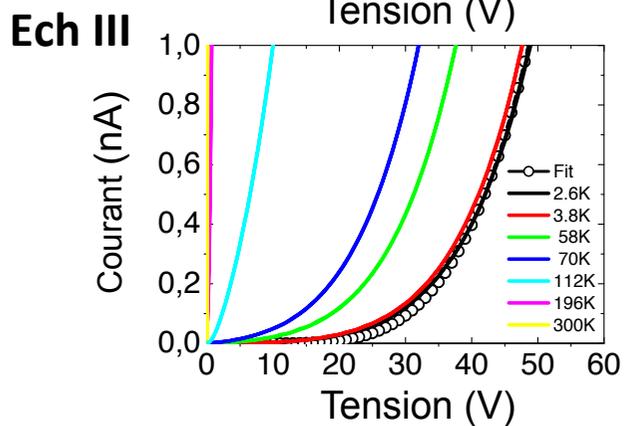
Blocage de Coulomb:

Basse tension
Basse température



$$R(T) = R_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha\right]$$

$$\alpha = 1$$



Mécanisme de transport séquentiel

Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Courbes de $R(H)$ à basse température

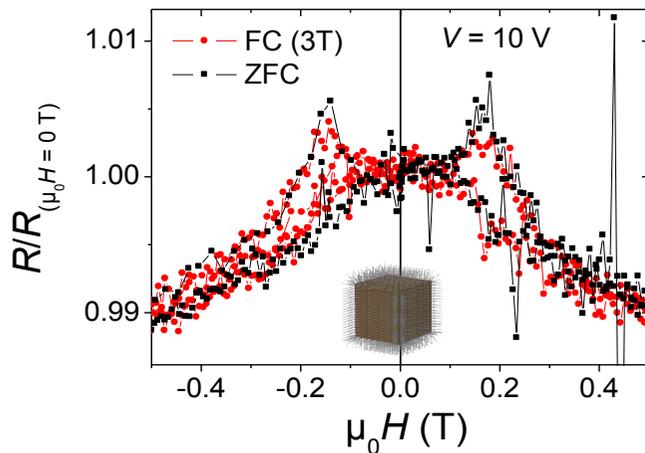
J. Dugay, R. P. Tan et al., Nano Letters, 2011.

Deux contributions de MR:

Bas champ (TMR) $\mu_0 H < 0.5$ T

Pics et hystérésis à $\mu_0 H_P \pm 200$ mT

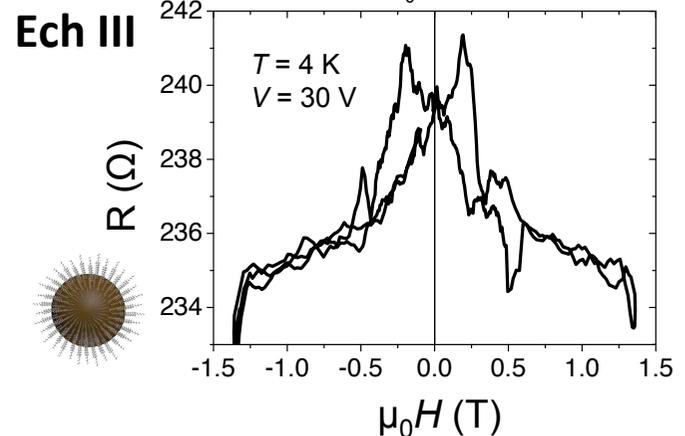
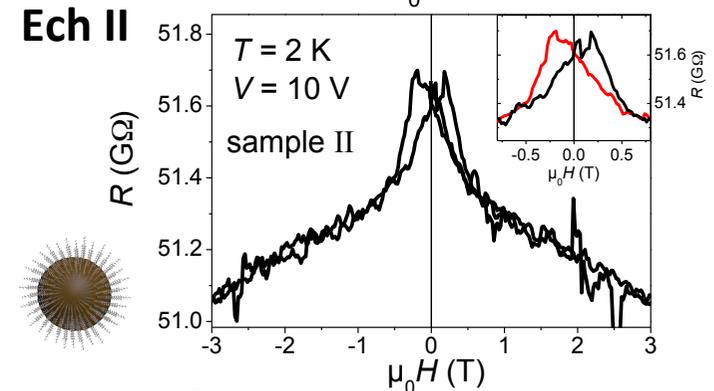
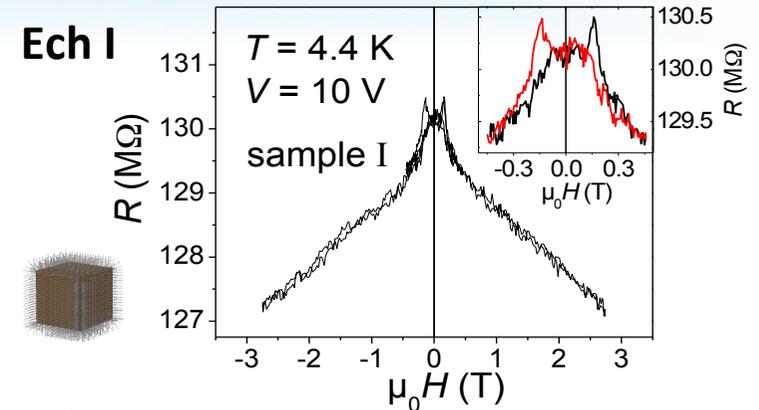
Mesure de TMR après FC (3T)



Pas de phénomène d'échange observé

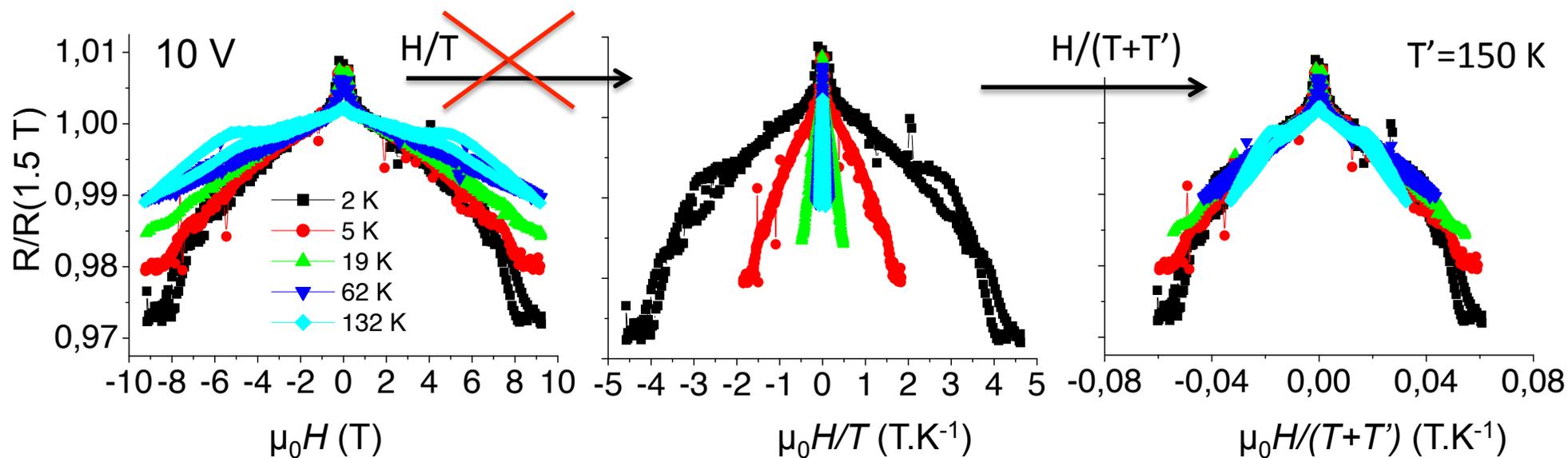
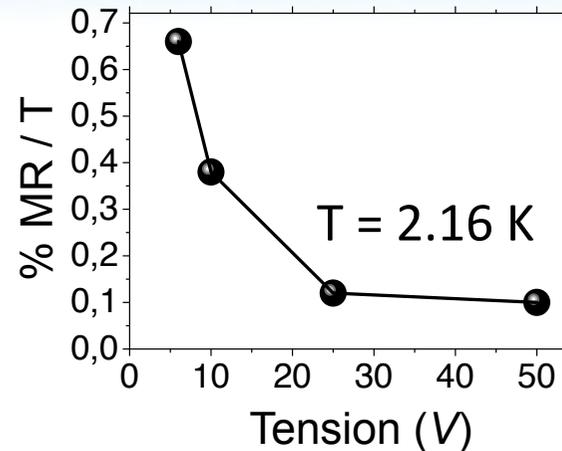
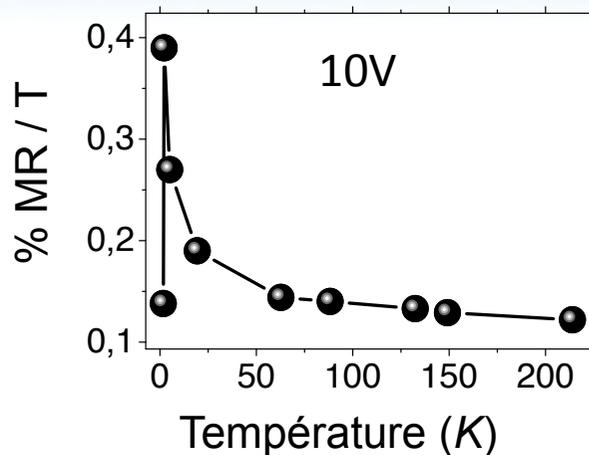
Fort champ $\mu_0 H > 0.5$ T

Diminution de R quand $\mu_0 H$ augmente



Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Contribution à fort champ Ech II en température et en tension

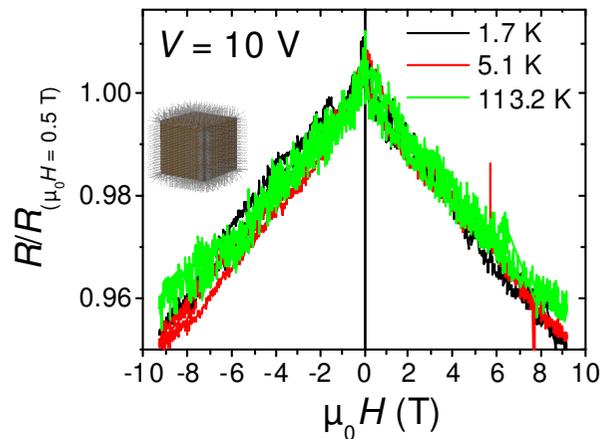


Impuretés de surface couplées au coeur (\neq NPs Cobalt, FeCo)

Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

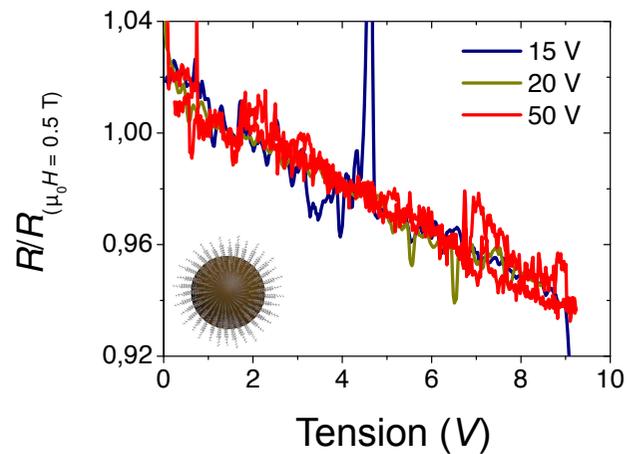
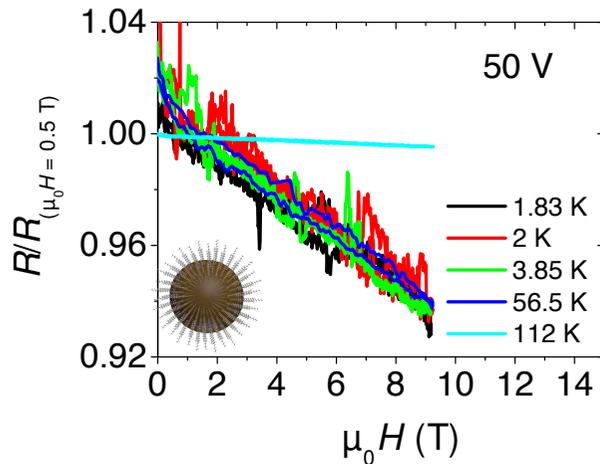
Contribution à fort champ Ech I et III en température et en tension !

Ech I



- Diminution linéaire lorsque H augmente
- Faible amplitude (0.7 %/T)
- Peu ou pas de dépendance en T et en tension
- ● Contraste avec les résultats précédents !

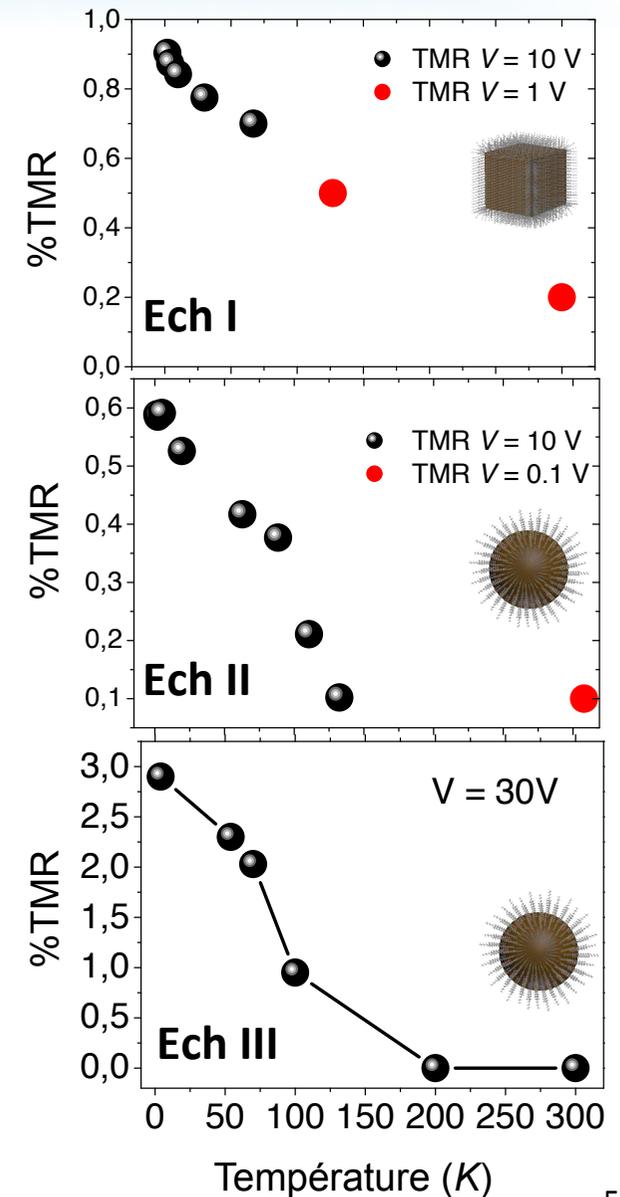
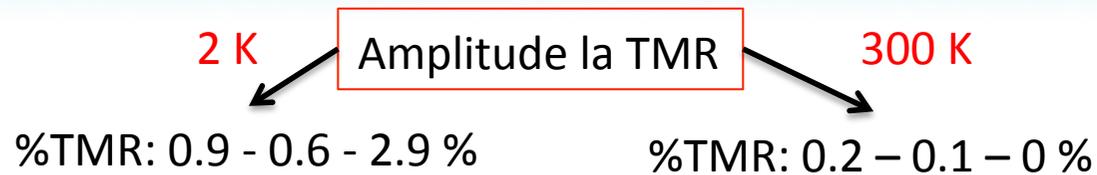
Ech III



MR attribuée à du canting de surface

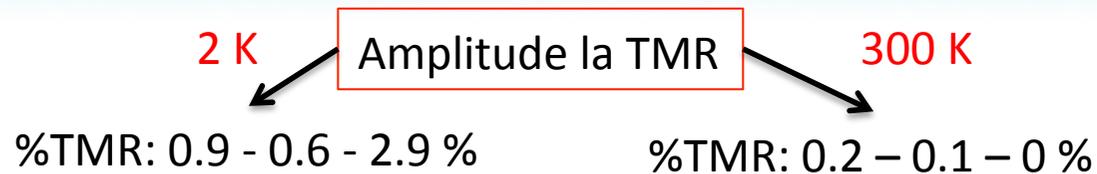
Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Influence en température et en tension de la TMR



Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Influence en température et en tension de la TMR



Similitudes avec les systèmes obtenus par voie physique

Ech I:

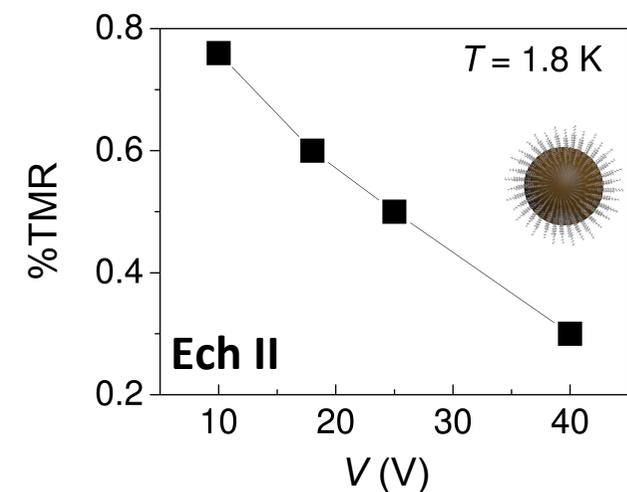
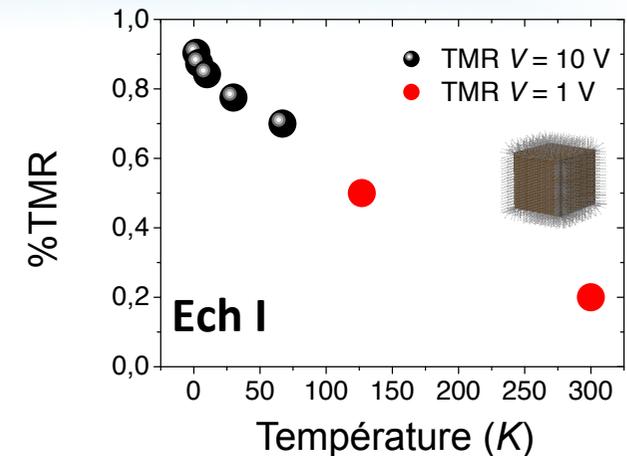
Faible décroissance de la TMR (facteur ≈ 4 entre 2-300 K)
=> Proche des résultats obtenus par voie physique (≈ 2)

S. Mitani et al., JMMM 1998.

Ech II:

Décroissance quasi-linéaire jusqu'à forte tension

Le mécanisme de transport serait tunnel jusqu'à 300 K



Propriétés de magnéto-transport de NPs de Fer

Champ coercitif (T,V)

● Ech II H_p augmente lorsque V diminue
 H_p (TMR) > H_c (VSM) Ech I, III

● Déjà observé dans du granulaire

J. Varalda, JAP, 2007.

● Jamais montré sur nos systèmes

● Comportement non modélisé

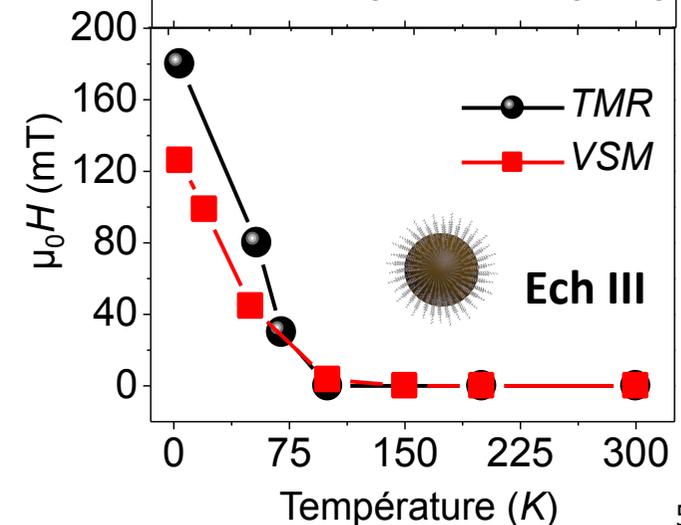
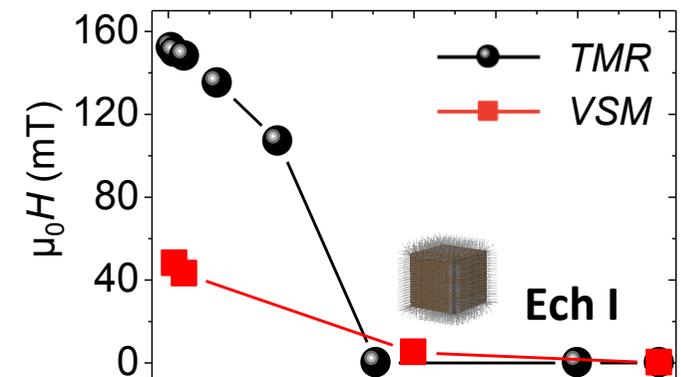
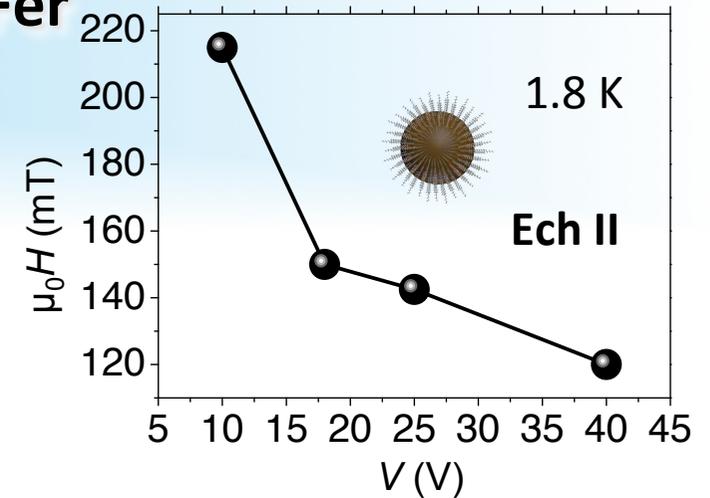
Origine ? Régime de blocage de Coulomb (T et V faible)

Création des chemins de conduction de moindre énergie

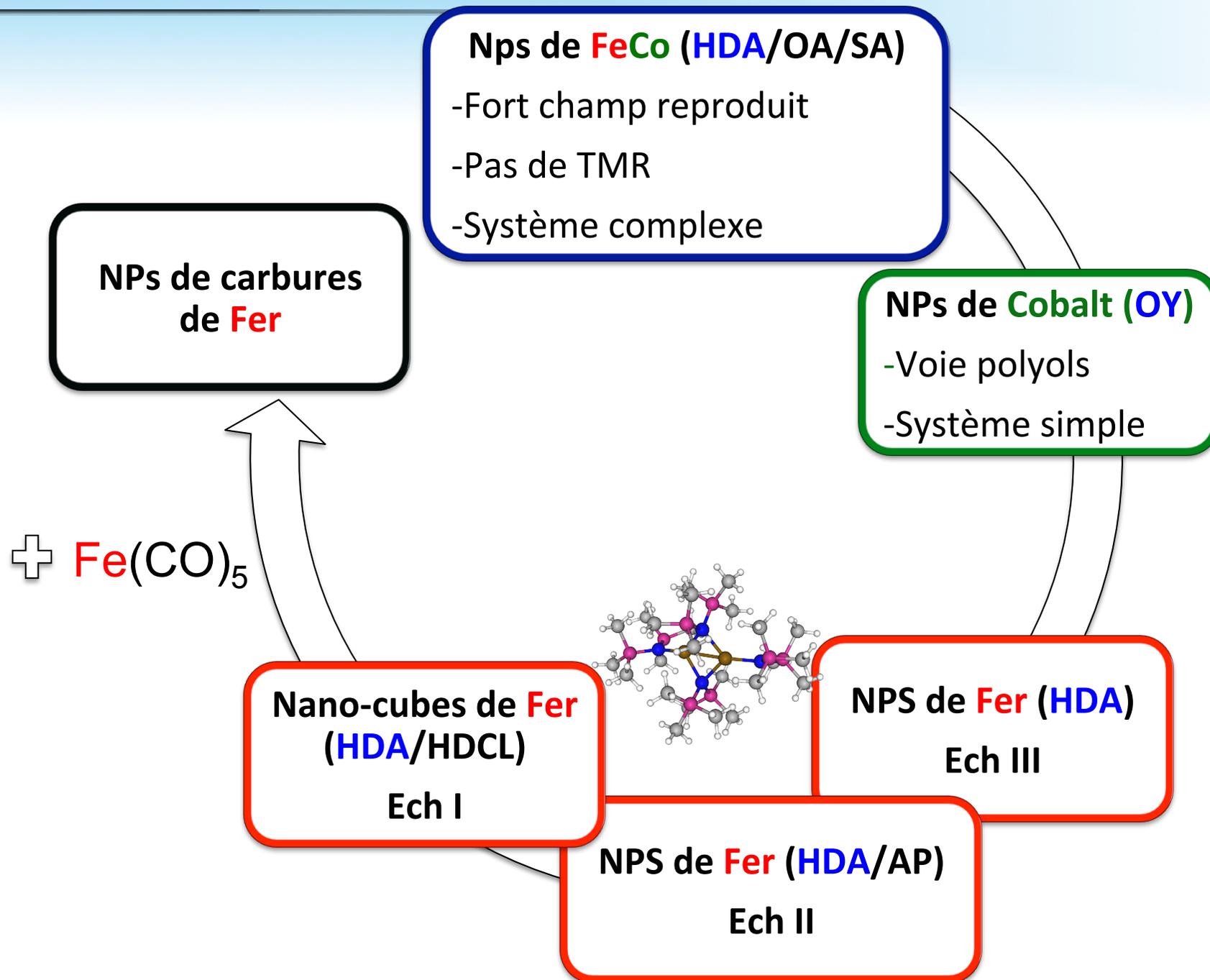
=> via les nano-objets les plus grands

Forte valeur de $\mu_0 H_c$

J. Dugay, R. P. Tan et al., Nano Letters, 2011.

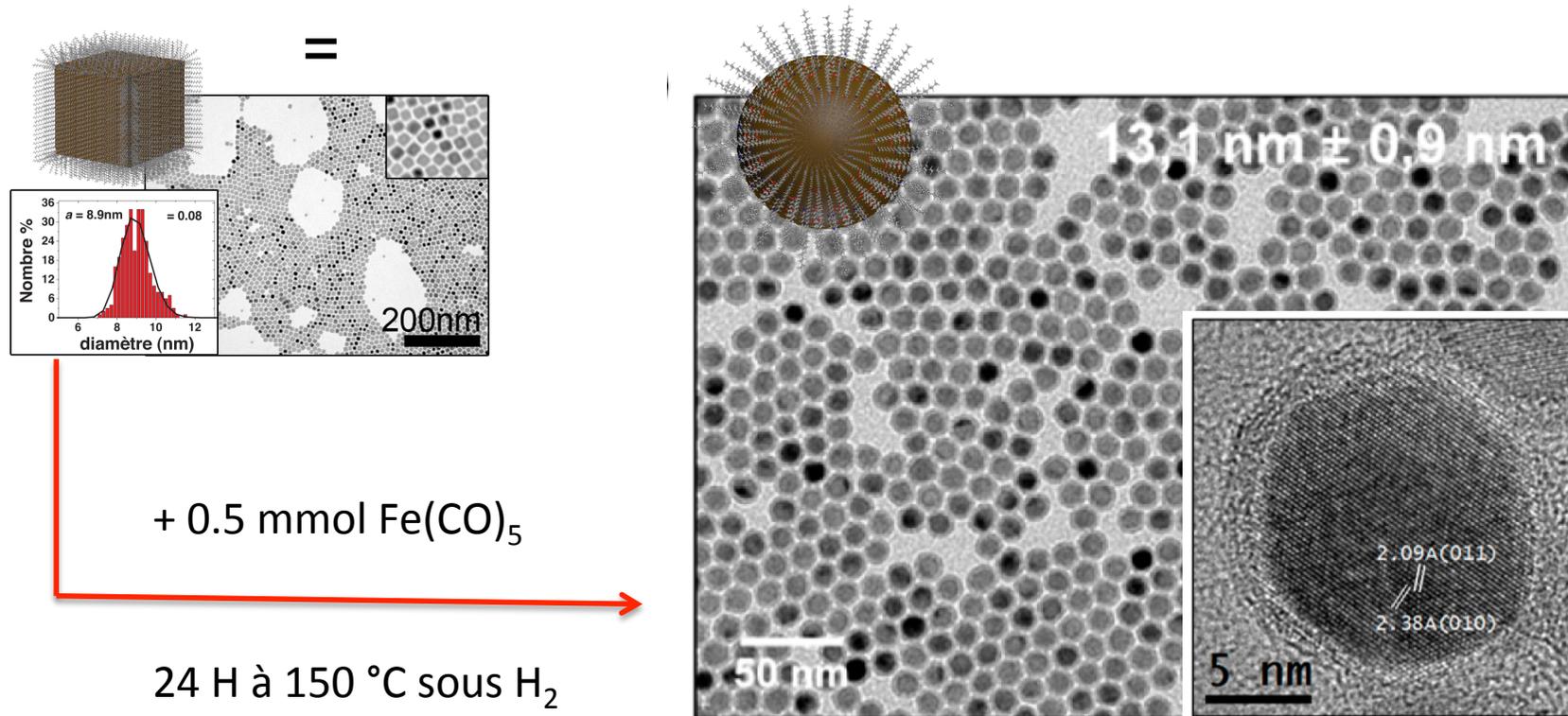


Propriétés de magnéto-transport de nano-objets magnétiques



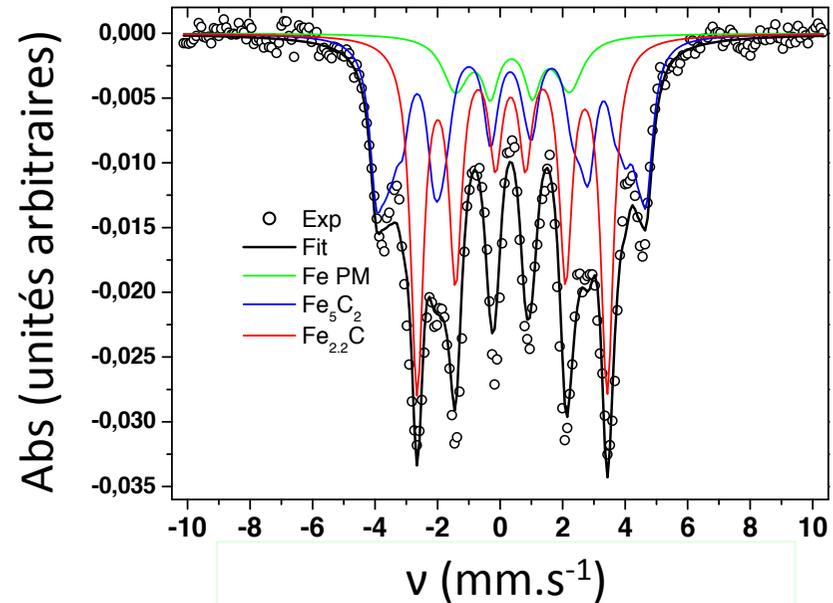
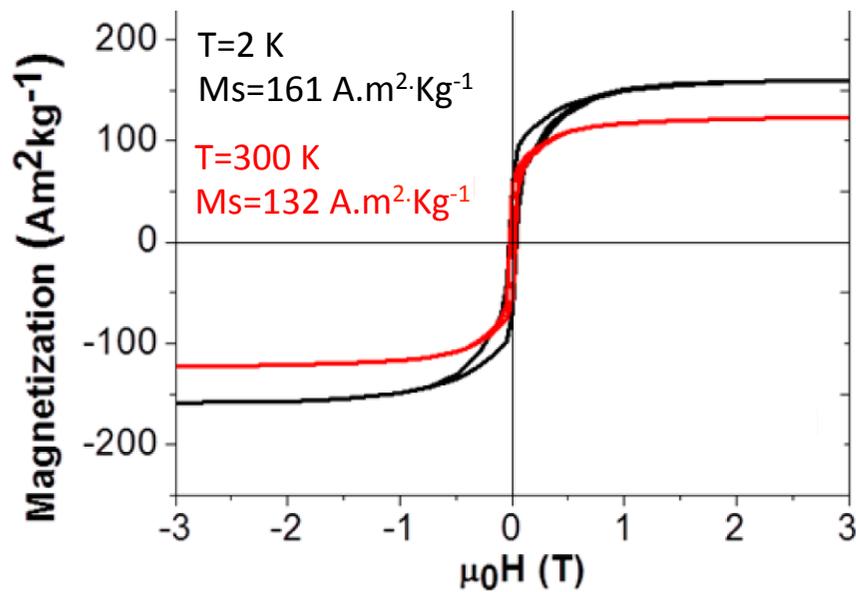
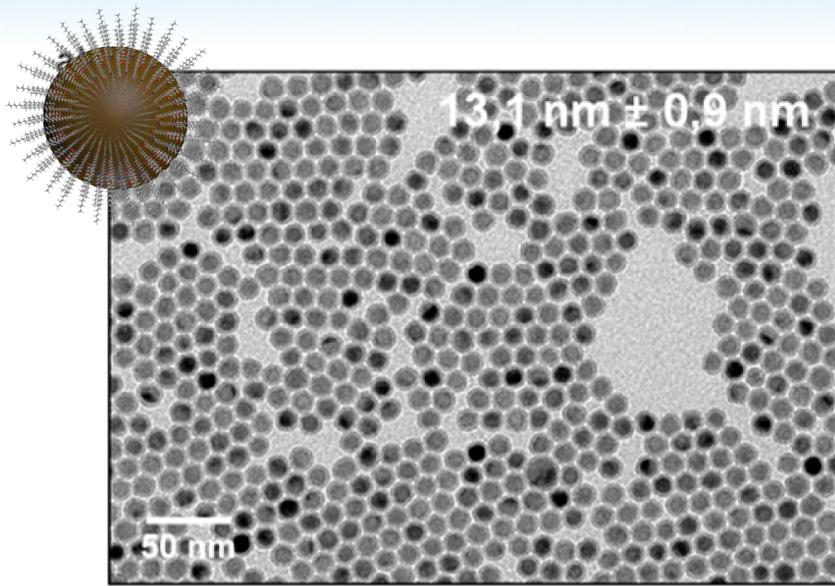
Influence de la chimie de surface: modification de surface des NPs (Fe)

Synthèse par voie organométallique



Influence de la chimie de surface: modification de surface des NPs (Fe)

Propriétés structurales et magnétiques



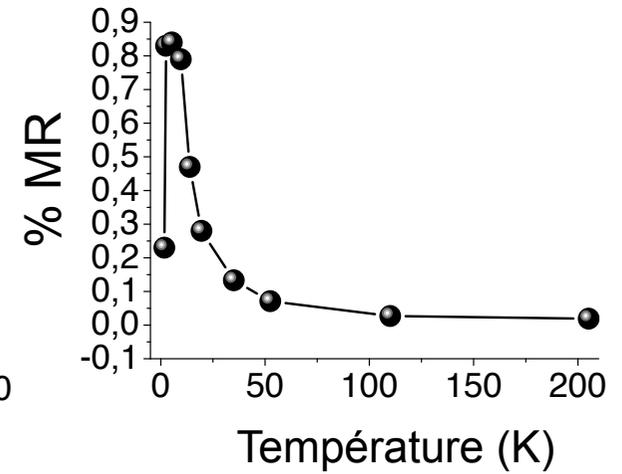
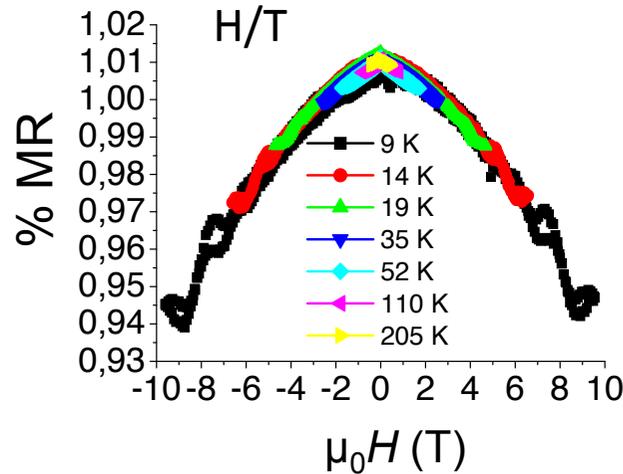
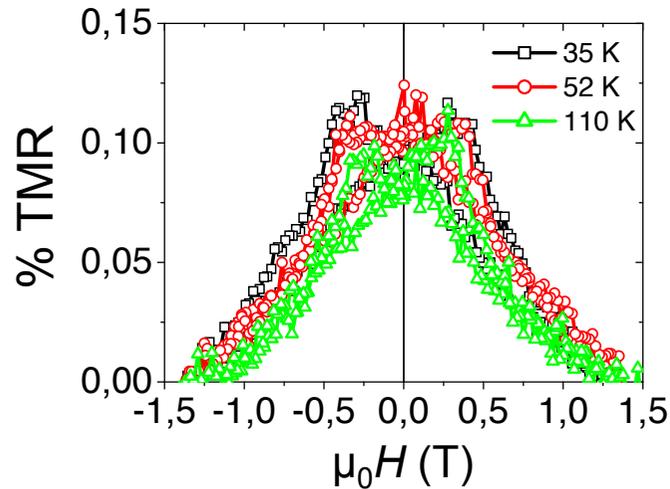
● Fe \Rightarrow Fe_5C_2 / $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$

● Ms faible

● CO à la surface ?

Influence de la chimie de surface: modification de surface des NPs (Fe)

Propriétés de magnéto-transport



Comportement à bas champ:

Nano-cubes de Fe: 0.8 % (35 K)

+
Fe(CO)₅

↓
0.1 % (35 K)

Comportement similaire à fort champ:

CO ?

- NPs FeCo: Co(COD)(COT) et Fe(CO)₅
- NPs Co (OY): Co(Acac) / Polyol

Importance du choix du précurseur à utiliser pour cibler des effets de TMR

Plan de l'exposé

● Introduction & objectifs

- Mécanismes de transport de charges
- Nano-objets magnétiques & spintronique
- Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes

● Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)

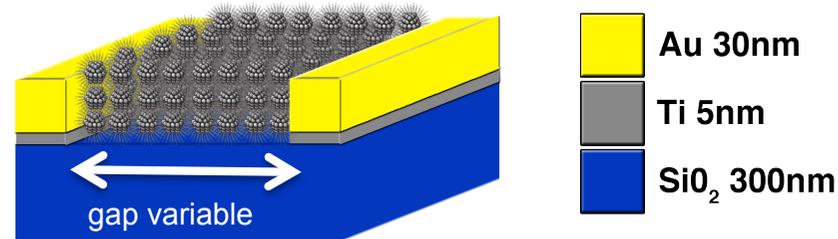
- Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures
- Propriétés de magnéto-transport
- Mesures de transport d'un nano-objet individuel
- Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin

● Conclusion et perspectives

Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesures

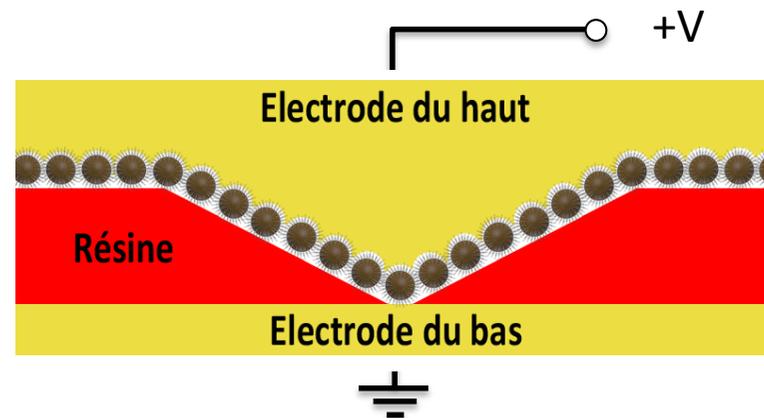
Mesures d'assemblées de nano-objets déposés par diélectrophorèse (DEP)

Configuration planaire de transport de charges



Dispositif dédié aux mesures de nano-objets uniques (Nanoindentation & Dip coating)

Configuration verticale de transport de charges



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)



Résine

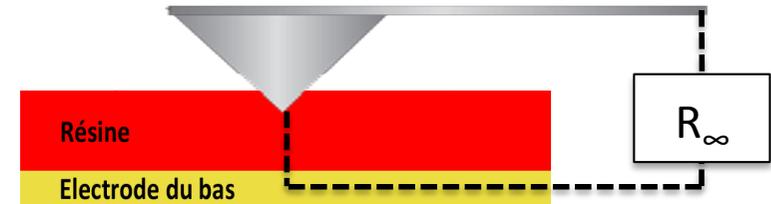
Electrode du bas

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM

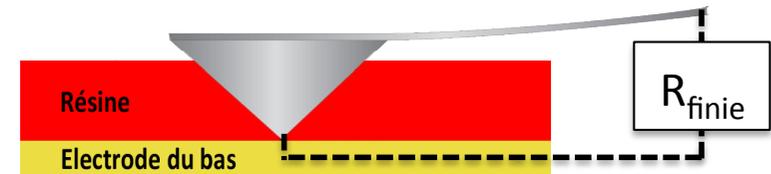


Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

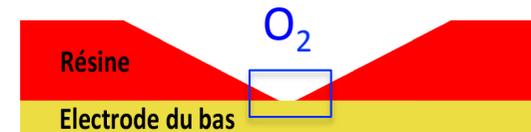
Procédé d'élaboration

UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM

LPCNO

- 2/ -Ajustement du méplat au diamètre des NPs



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

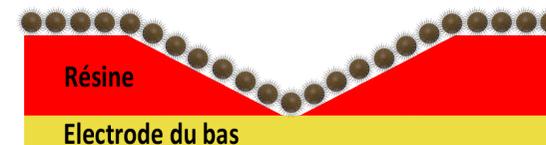
UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM



LPCNO

- 2/ -Ajustement du méplat au diamètre des NPs
-Dépôt 2D de NPs par dip coating



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

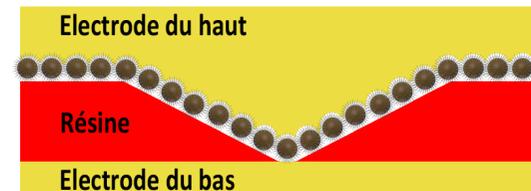
UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM



LPCNO

- 2/ -Ajustement du méplat au diamètre des NPs
-Dépôt 2D de NPs par dip coating
- 3/ -Dépôt d'une électrode d'Au



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

UMP CNRS THALES

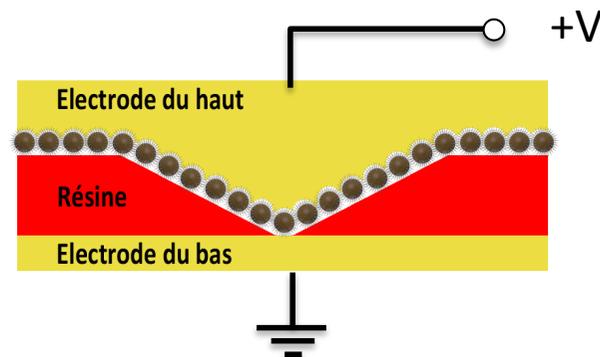
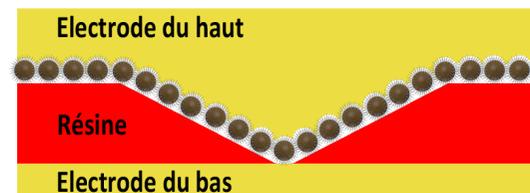
- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM

LPCNO

- 2/ -Ajustement du méplat au diamètre des NPs
-Dépôt 2D de NPs par dip coating
- 3/ -Dépôt d'une électrode d'Au

UMP CNRS THALES

- 4/ -Reprise de contact



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Procédé d'élaboration

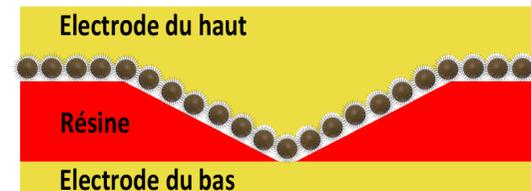
UMP CNRS THALES

- 1/ -Dépôt d'une couche de résine (40 nm)
-Recuit (250 °C)
-Nanoindentation via la pointe d'un AFM



LPCNO

- 2/ -Ajustement du méplat au diamètre des NPs
-Dépôt 2D de NPs par dip coating

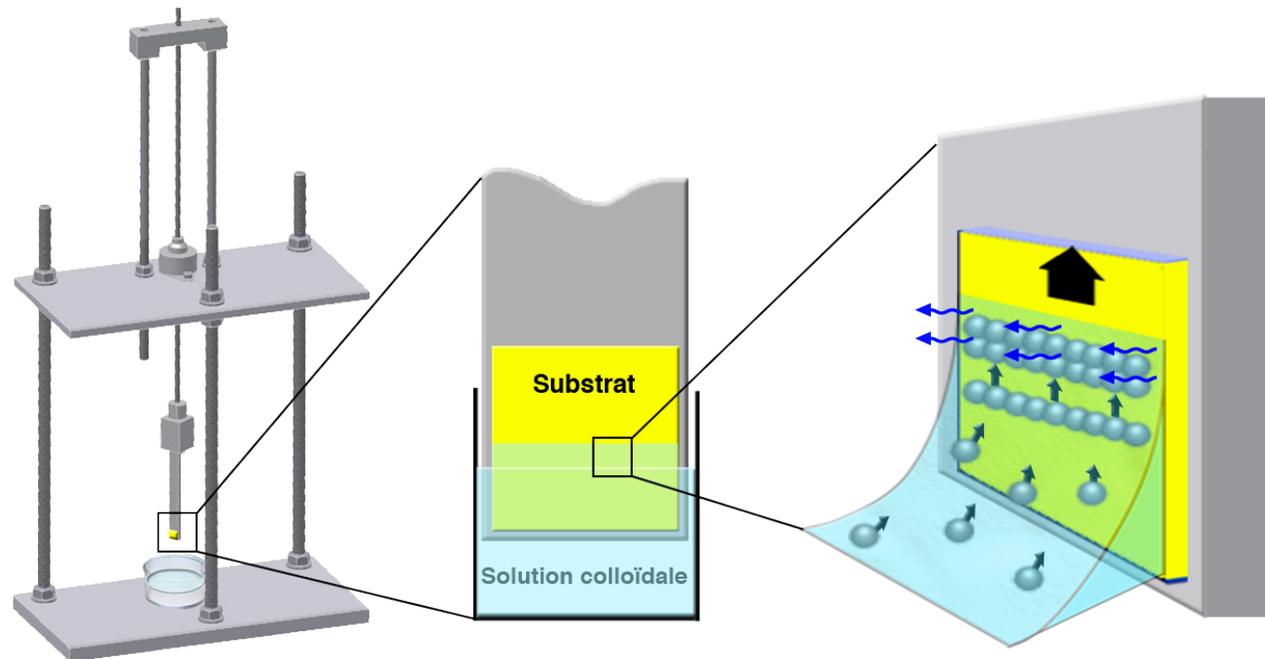


Comment déposer une monocouche de NPs sur de la résine fine ???

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Dépôt d'une monocouche:

Technique de dépôt convectif/capillaire
"Dip coating" en BAG



Retrait mécanique d'un substrat
plongé dans une solution colloïdale

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Identification des paramètres clés:

- Substrat
 - Nature (SiO_2 , Au, résine)
 - Etat chimique de la surface (plasma O_2 , fonctionnalisation)

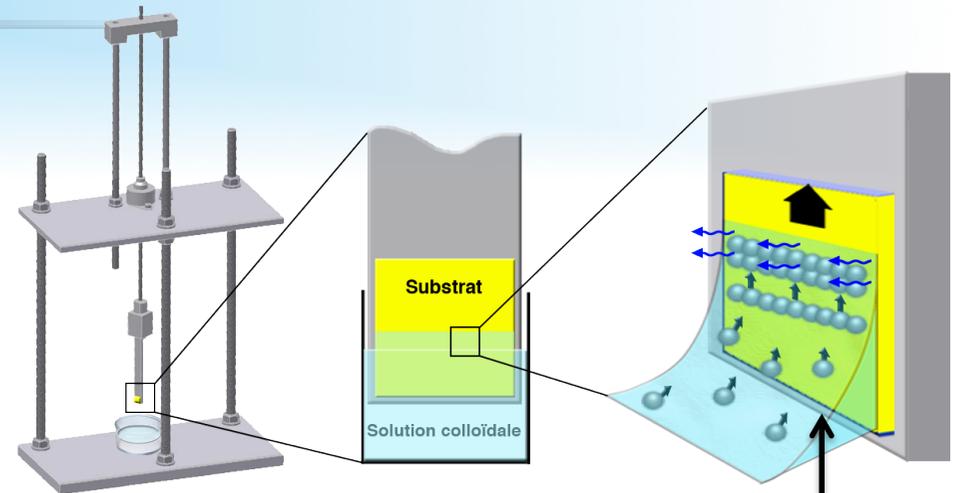
- Solution colloïdale
 - Concentration
 - Ligands
 - Nano-objets

● Lié au Dip coating

- Vitesse de retrait

$$V_{\min} = 13 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$V_{\max} = 660 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$



Epaisseur

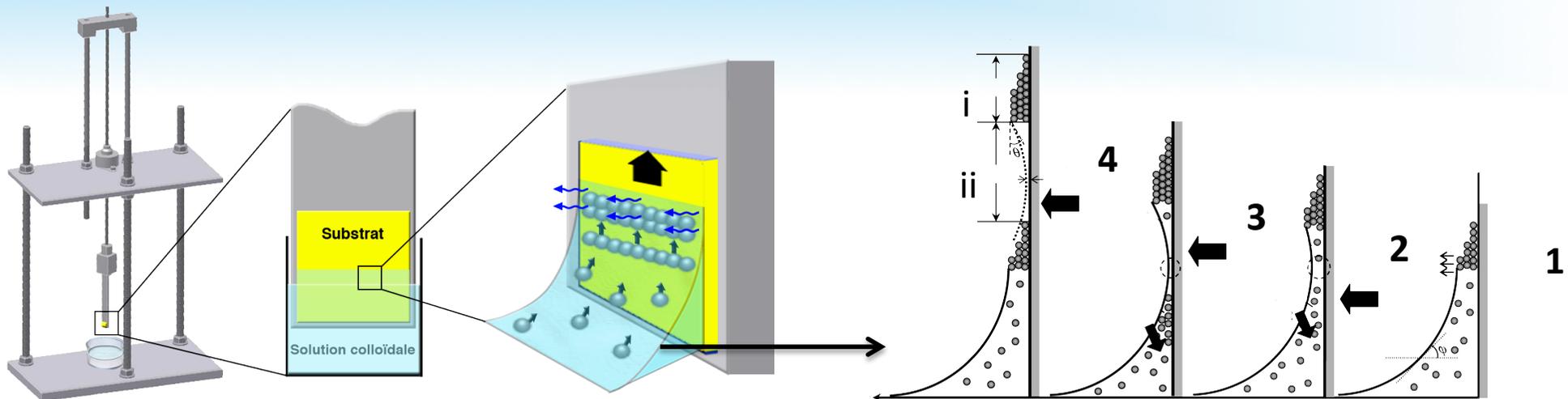
Taux de couverture

Le contrôle des paramètres est difficile!

- Paramètres inter-dépendants
- Défauts topographique/chimique
- Flux d'évaporation \neq vitesse de retrait

=> formation de lignes d'accroche

Mesures de transport d'un nano-objet individuel



S. Watanabe et al, Langmuir, 2009

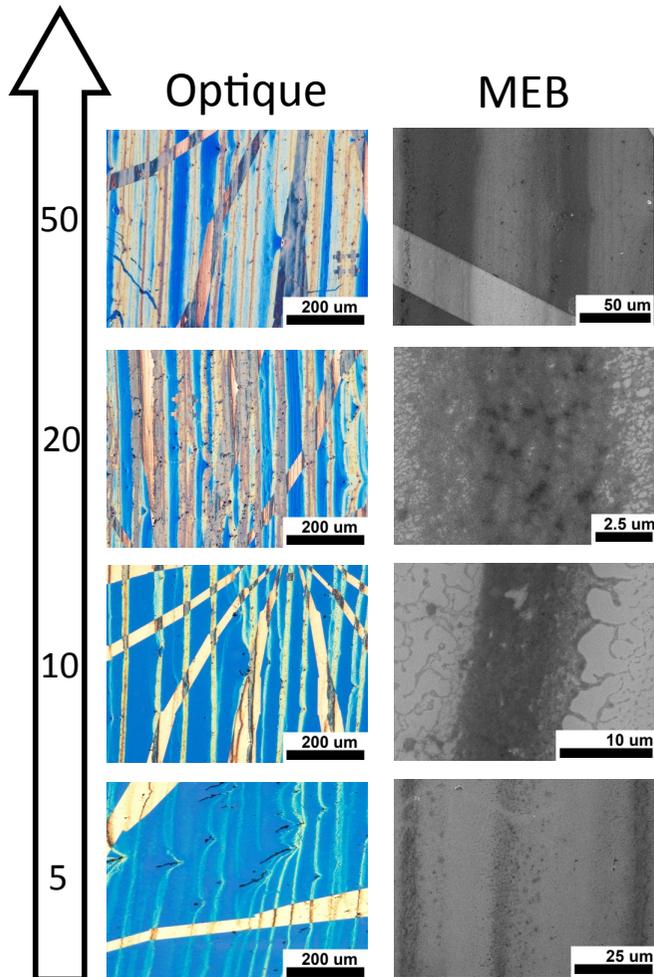
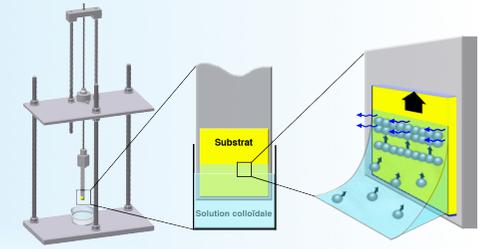
Nous présentons seulement deux études (concentration, vitesse)
sur des surfaces de SiO_2 patternées d'or

- Intéressant pour du transport planaire à travers une monocouche
- Plus flexible pour varier l'état de surface

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Concentration en nano-objets

Vitesse fixée à $13 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$



[C] mmol/L^{-1}

Objectif:

se rapprocher d'une monocouche

Microscopie optique

- Formation de lignes d'accroche (espacées d'environ $20 \mu\text{m}$)
- La largeur des lignes d'accroche ↗

Microscopie électronique

- Le taux de couverture des lignes ↗
- Mais peu entre 2 lignes

épaisseur ??

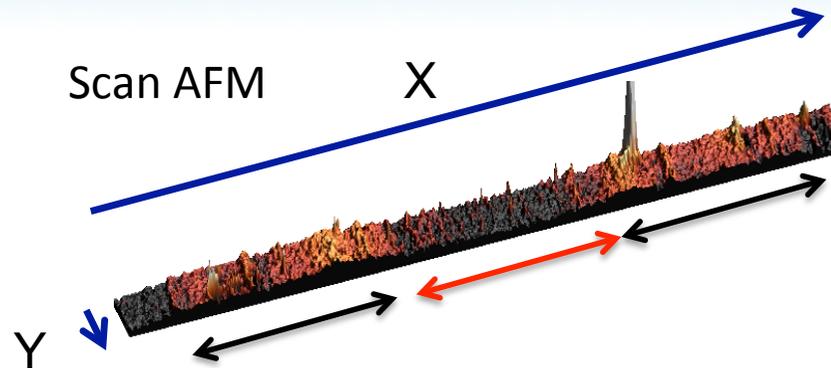
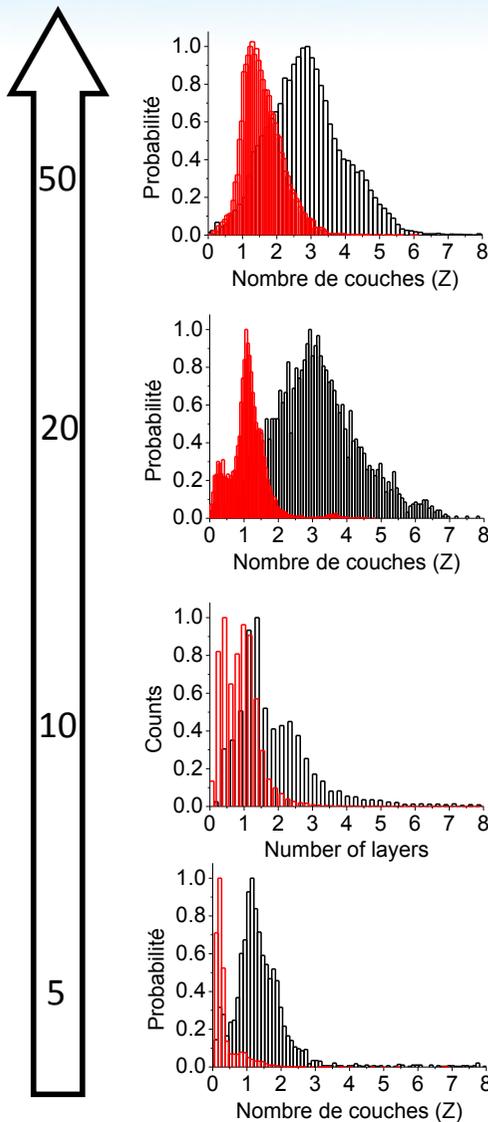
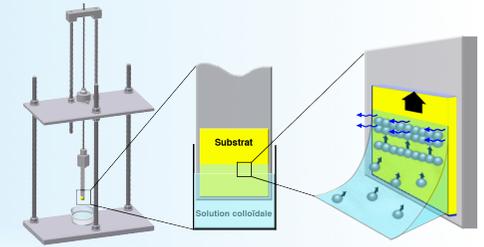
Nécessite une caractérisation topographique

=> Mesures AFM

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Concentration en nano-objets

Vitesse fixée à $13 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$



Méthodologie d'analyse:

- Traitement de l'épaisseur des scans pour chaque [C]
- Statistique d'épaisseur:

-sur une ligne d'accroche (histogramme noir)
-puis entre les deux (histogramme rouge)

Monocouche ?

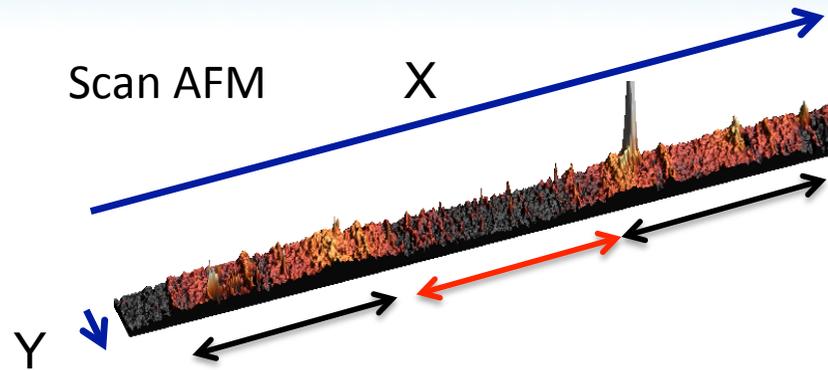
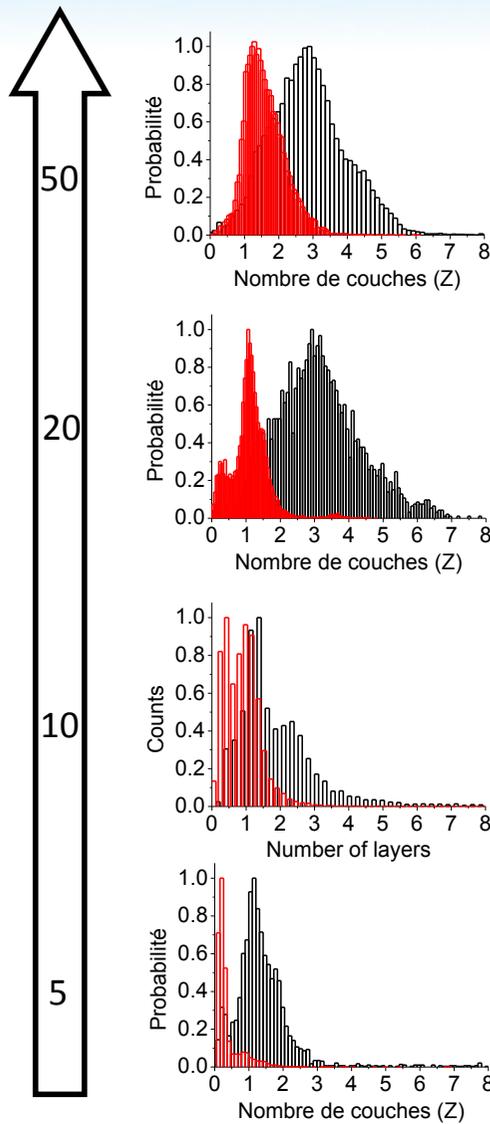
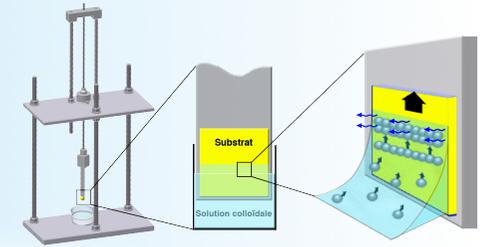
- L'épaisseur doit être centrée sur une couche de NPs
- La probabilité d'une couche doit être la plus élevée

[C] $\text{mmol}/\text{L}^{-1}$

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Concentration en nano-objets

Vitesse fixée à $13 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$



compromis

couverture

faible épaisseur

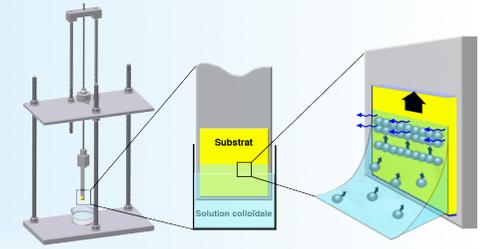
Augmente nos chances
de connexion unique de nano-objet

$[C] \text{ mmol/L}^{-1}$

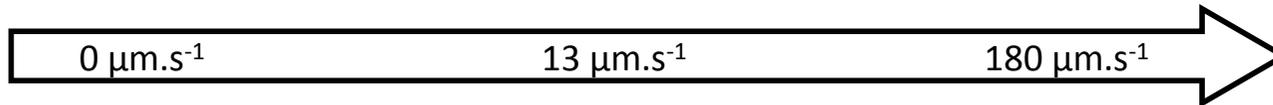
Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Vitesse de retrait du substrat

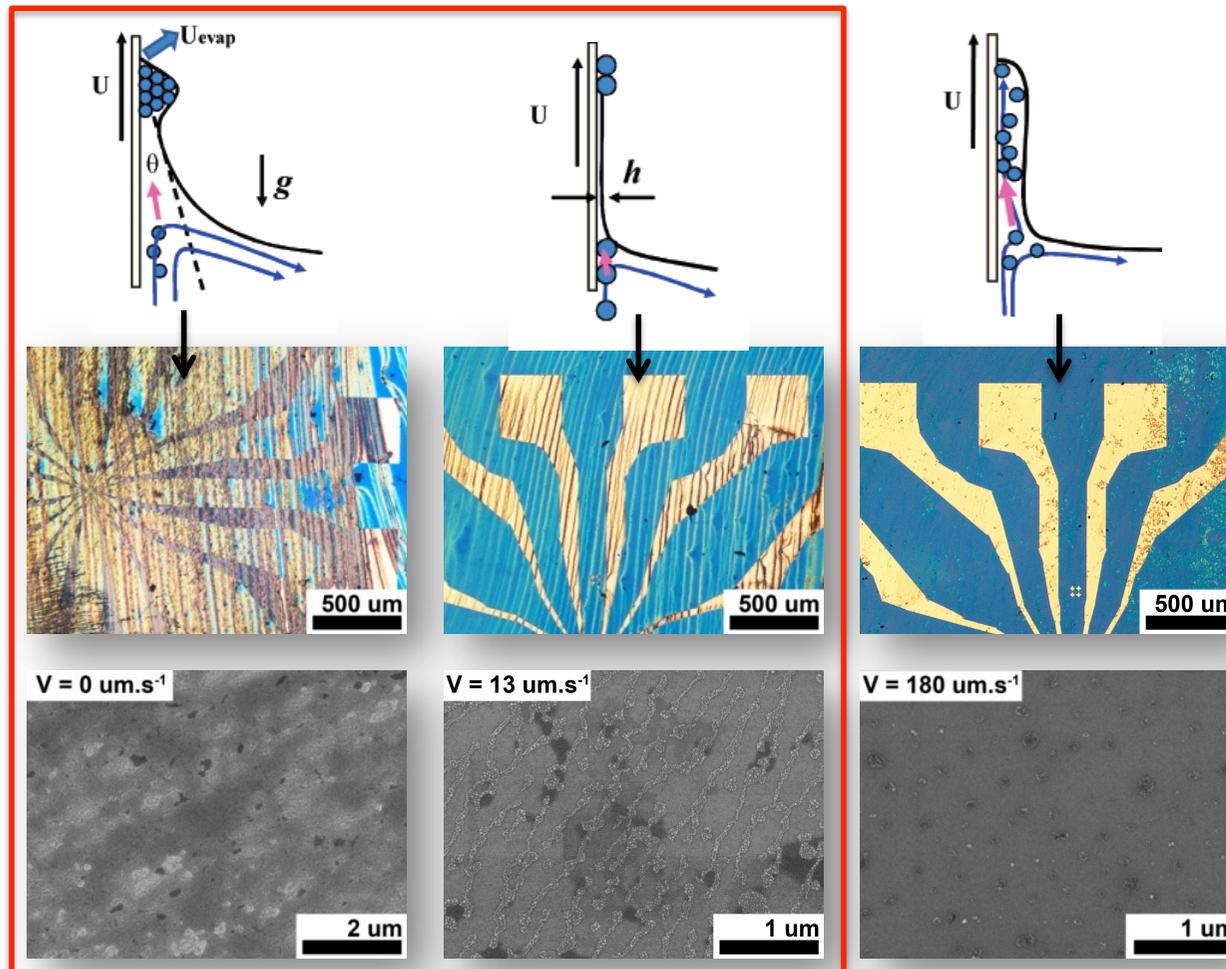
[C] fixe = [10 mmol.L⁻¹]



Mesures de microscopie optique et électronique



V_{MIN}



Identification des régimes connus de la littérature

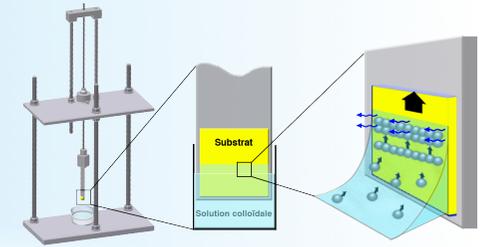
M. Ghosh et al., Langmuir, 2007.

→ Régime "désordonné"

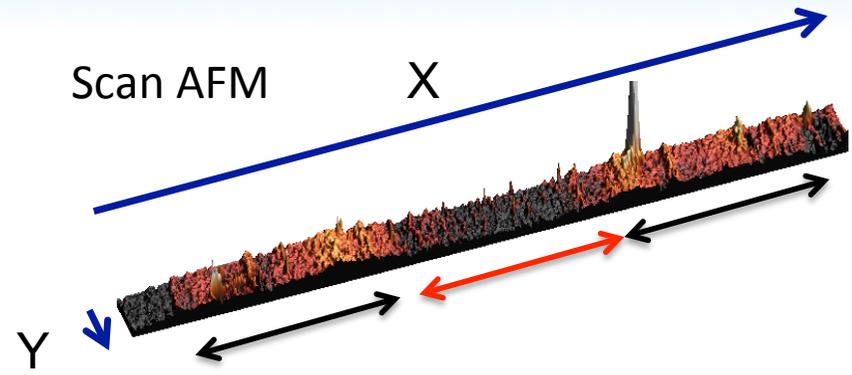
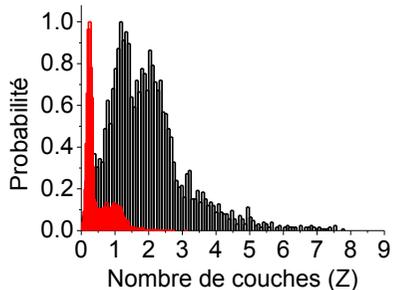
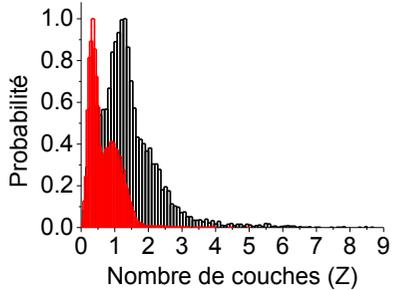
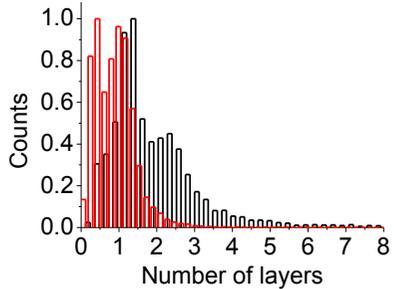
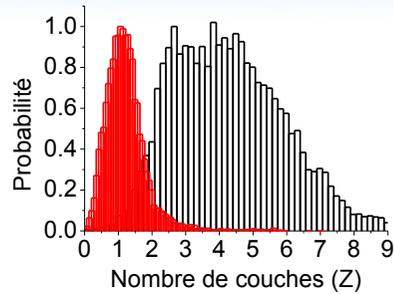
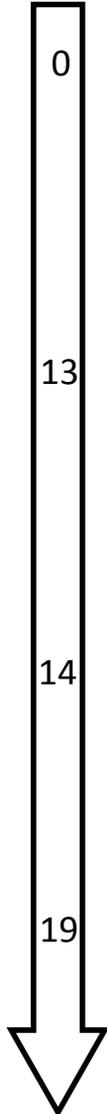
Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Vitesse de retrait du substrat

[C] fixe = [10 mmol.L⁻¹]



v ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

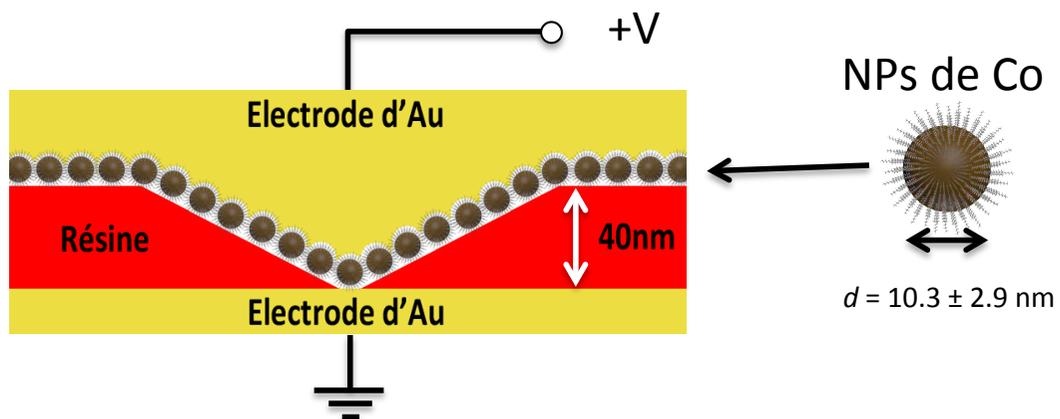
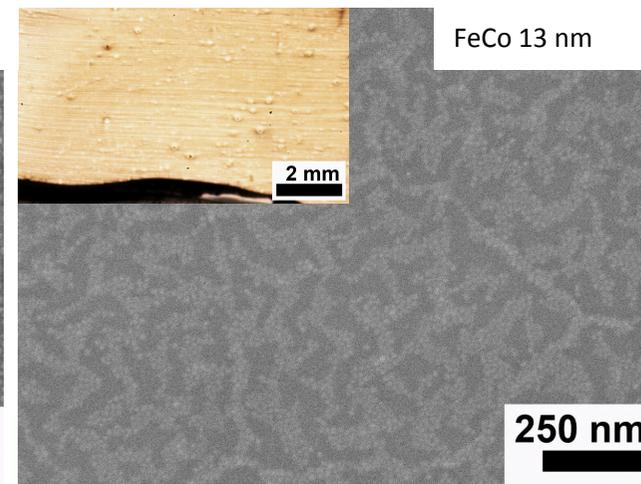
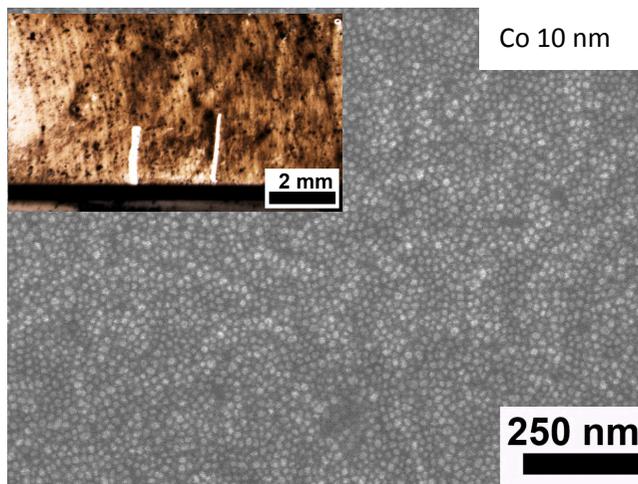
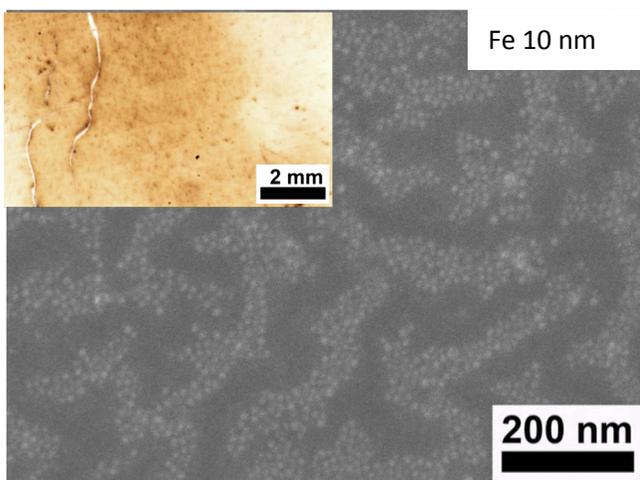
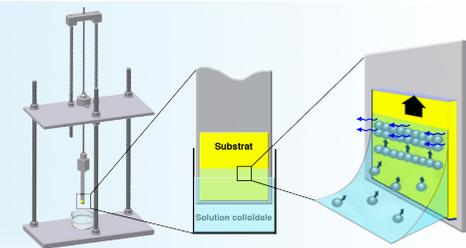


couverture
compromis
faible épaisseur

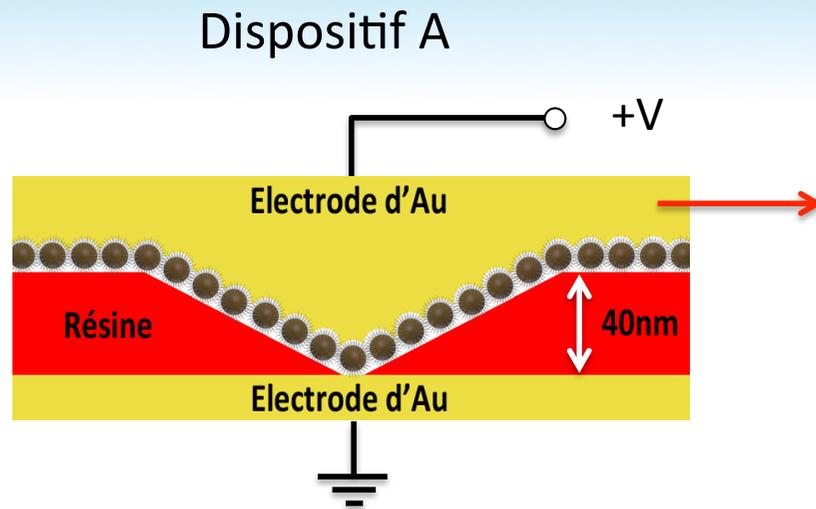
Augmente nos chances de connexion unique de nano-objet

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

$[X] = [10 \text{ mmol.L}^{-1}]$, $V = 13 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$



Mesures de transport d'un nano-objet individuel

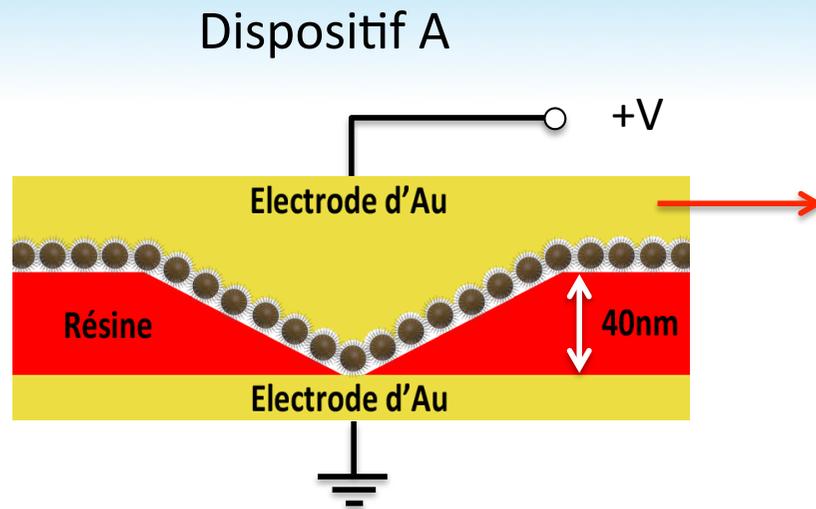


Dégradation des barrières organiques après l'étape de Sputtering ou d'évaporation?

CS1: Dépôt par sputtering (couche d'Au)

	Dépôt électrode du haut	Epaisseur Al_2O_3	Nbr dispositifs	Nbr de court-circuit	Dispositifs mesurables	$R_{min-max}$
CS1	Sputtering	-	10	6	0	R_{∞}
CS2	Evaporation	-	13	7	5	1 M Ω -1G Ω
CS3	Sputtering	1-2 nm	8	1	5	8 M Ω -1G Ω

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

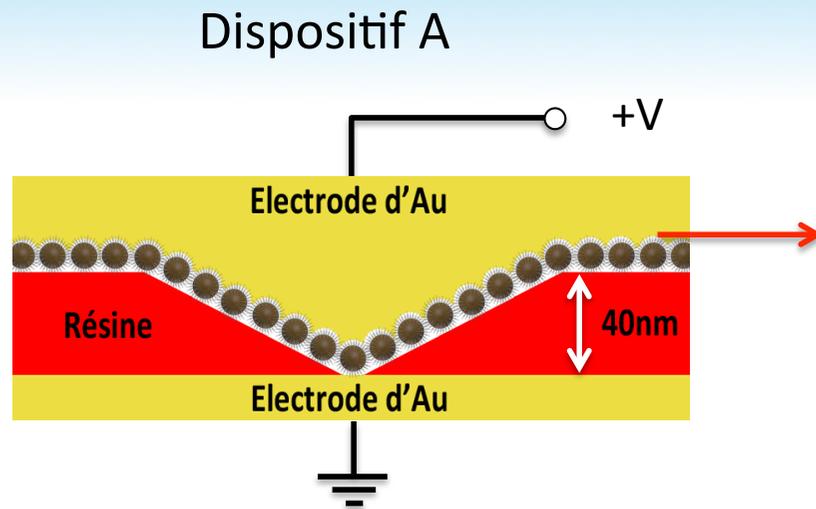


Dégradation des barrières organiques après l'étape de Sputtering ou d'évaporation?

CS2: Dépôt par évaporation

	Dépôt électrode du haut	Epaisseur Al_2O_3	Nbr dispositifs	Nbr de court-circuit	Dispositifs mesurables	$R_{\text{min-max}}$
CS1	Sputtering	-	10	6	0	R_∞
CS2	Evaporation	-	13	7	5	1 M Ω -1G Ω
CS3	Sputtering	1-2 nm	8	1	5	8 M Ω -1G Ω

Mesures de transport d'un nano-objet individuel



Dégradation des barrières organiques après l'étape de Sputtering ou d'évaporation?

CS3: Dépôt d'une couche:

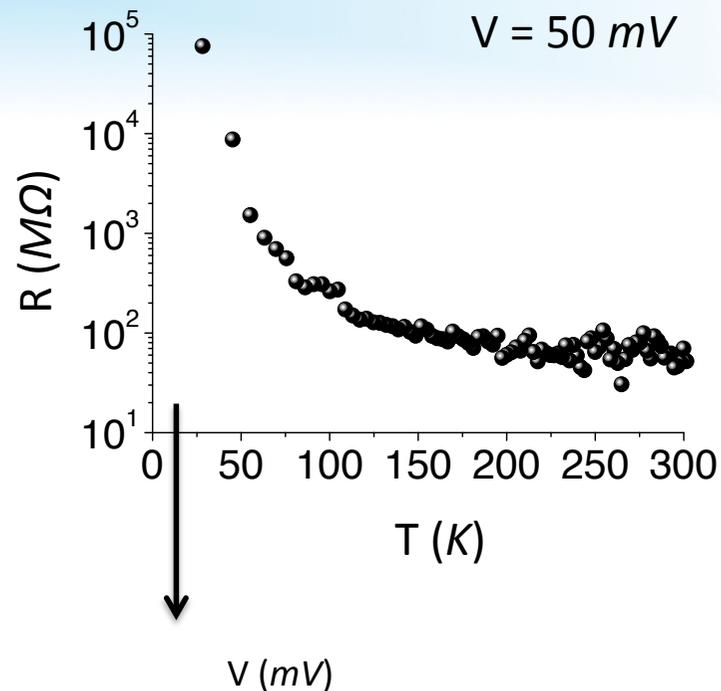
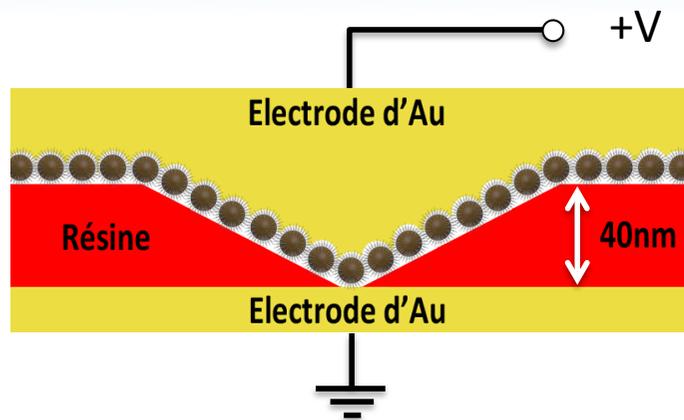
- d' Al_2O_3 (1-2 nm) cible (plasma Ar)
- Dépôt par sputtering (couche d'Au)

	Dépôt électrode du haut	Epaisseur Al_2O_3	Nbr dispositifs	Nbr de court-circuit	Dispositifs mesurables	$R_{\text{min-max}}$
CS1	Sputtering	-	10	6	0	R_∞
CS2	Evaporation	-	13	7	5	1 M Ω -1G Ω
CS3	Sputtering	1-2 nm	8	1	5	8 M Ω -1G Ω

Seul CS2 a présenté des caractéristiques laissant penser à du transport à travers un seul nano-objet

Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Dispositif A "CS2"



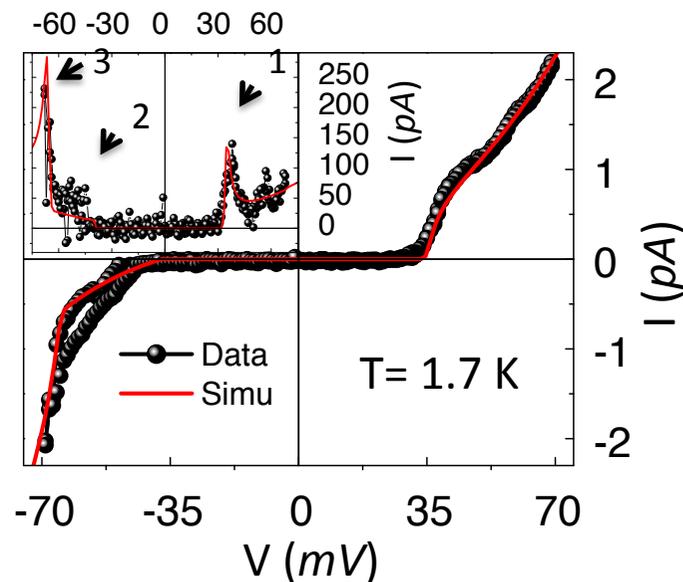
R (T): augmente de 3 ordres de grandeur

● Transport à travers au moins une NP

I (V): Marche de Coulomb et asymétrie

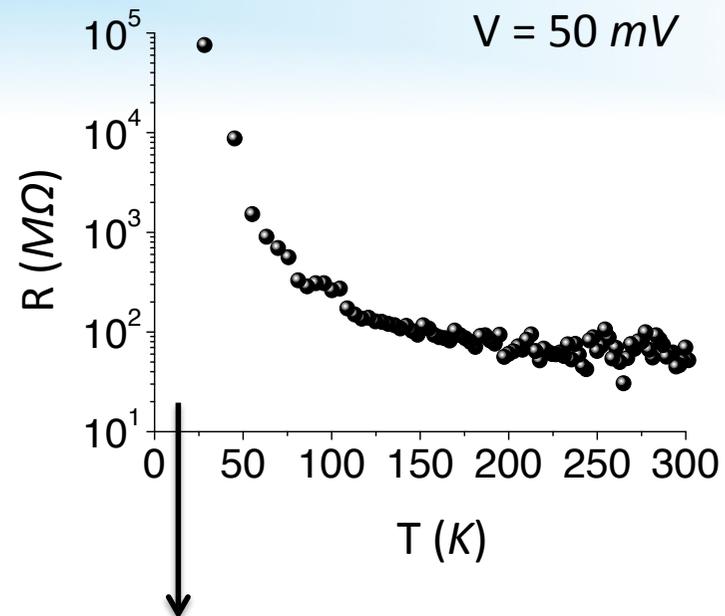
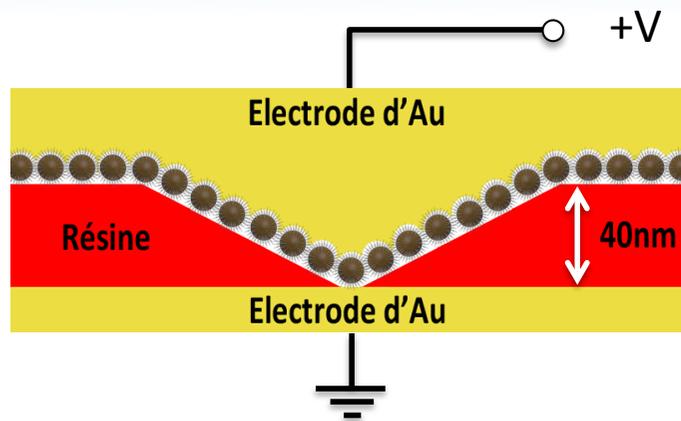
● Suggère la présence d'une NP unique

● Renforcé par la modélisation de l'I(V) grâce à la théorie orthodoxe



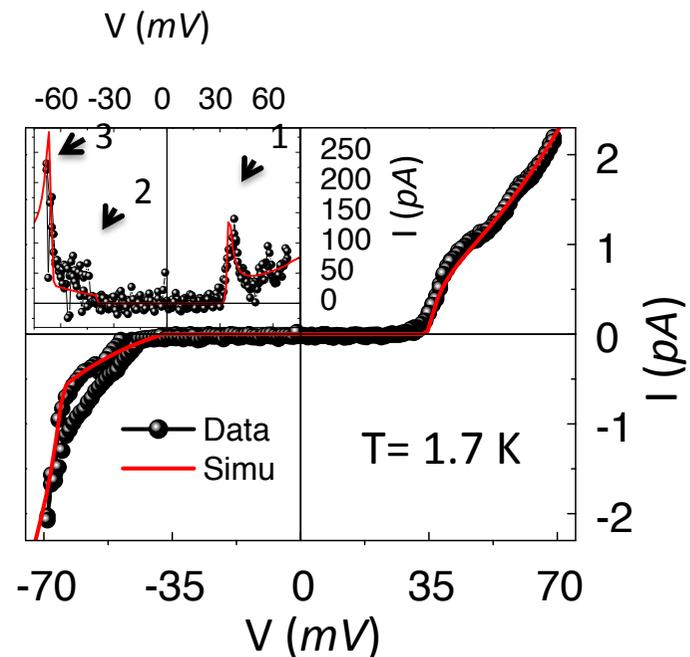
Mesures de transport d'un nano-objet individuel

Dispositif A "CS2"



Le blocage de Coulomb valide notre approche d'élaboration:

- Intégration par dip coating de NPs métallique/magnétique
- Connexion par nanoindentation



Plan de l'exposé

● Introduction & objectifs

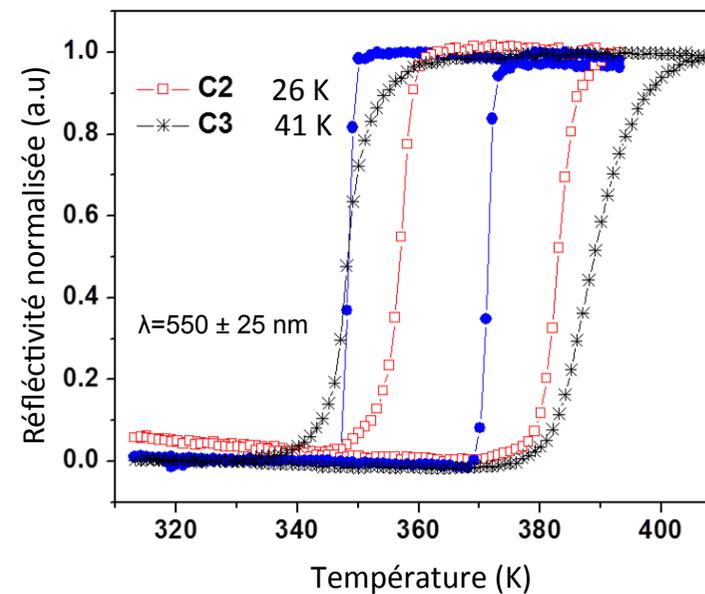
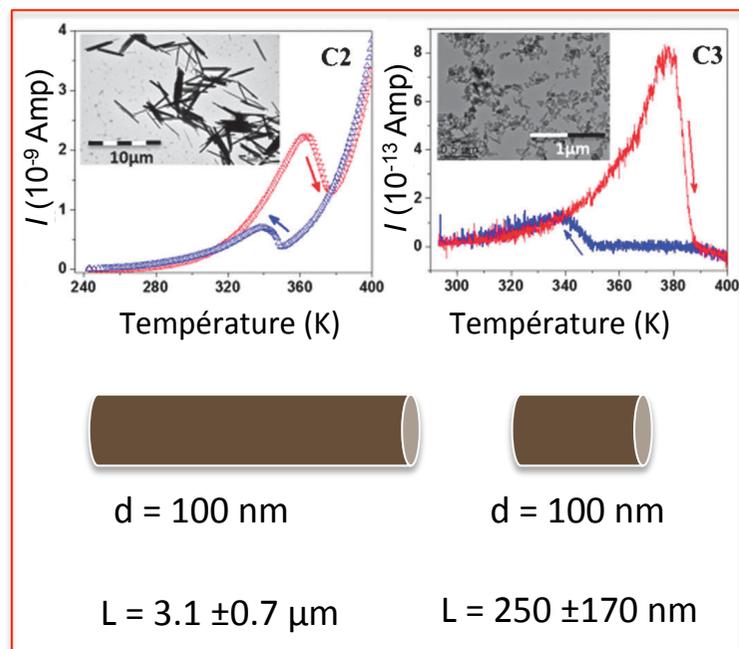
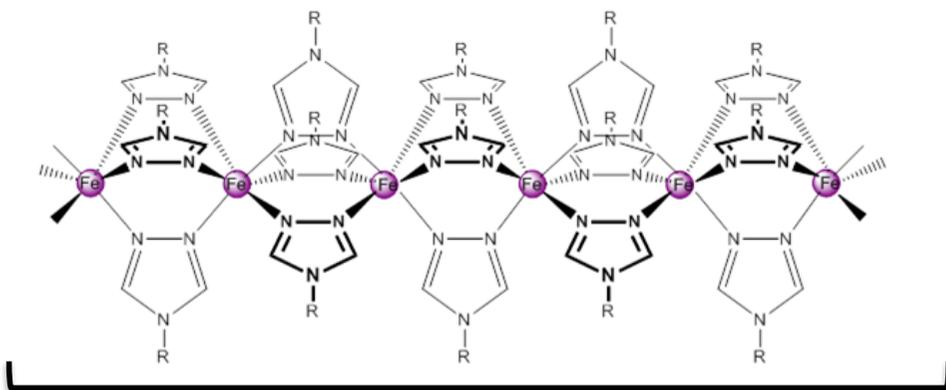
- Mécanismes de transport de charges
- Nano-objets magnétiques & spintronique
- Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes

● Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)

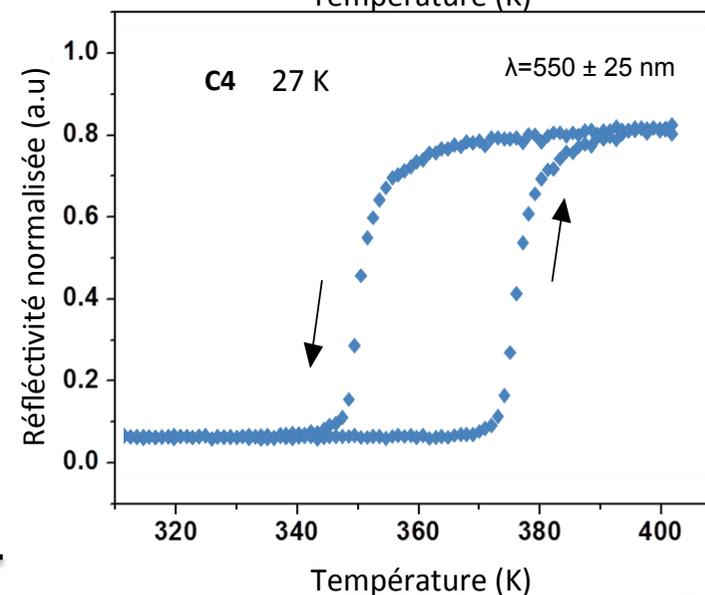
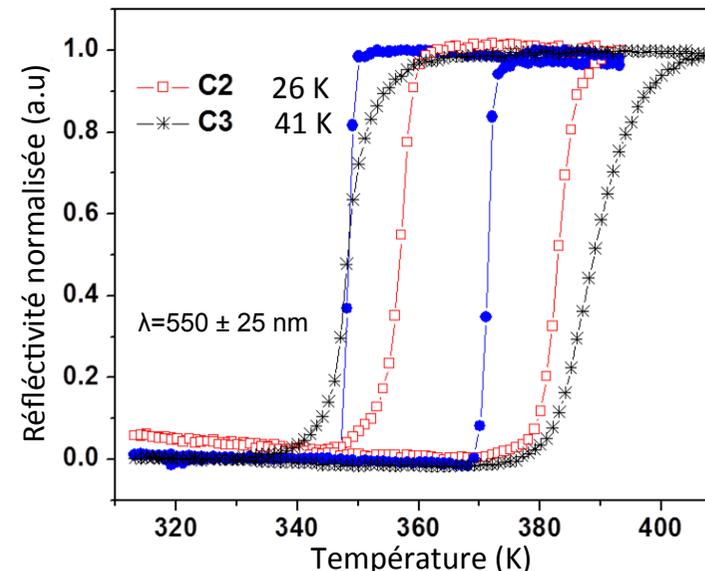
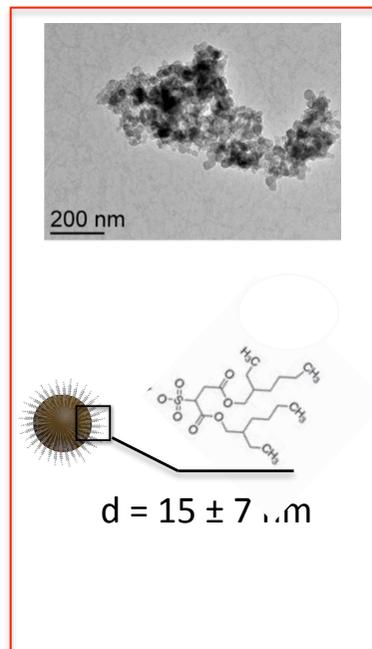
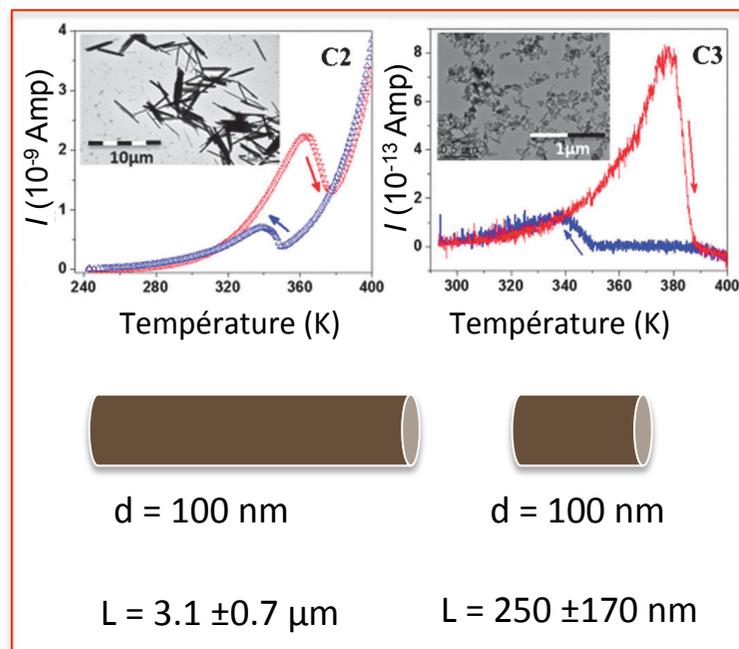
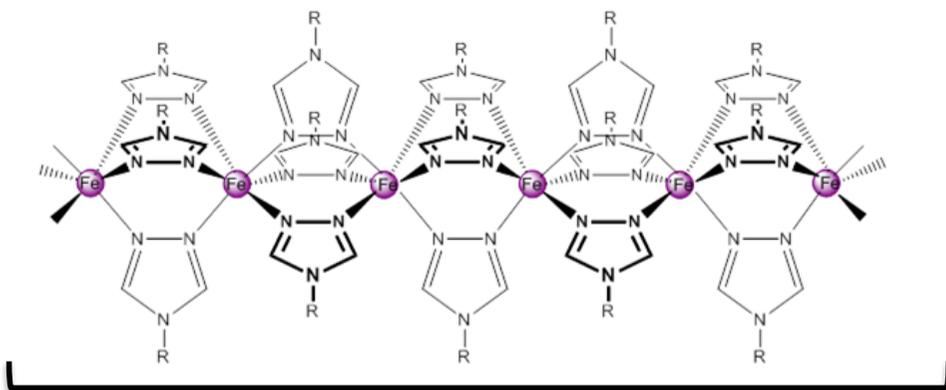
- Dispositifs de mesures
- Propriétés de magnéto-transport
- Mesures de transport d'un nano-objet individuel
- Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés à transition de spin

● Conclusion et perspectives

Composés moléculaires à transition de spin



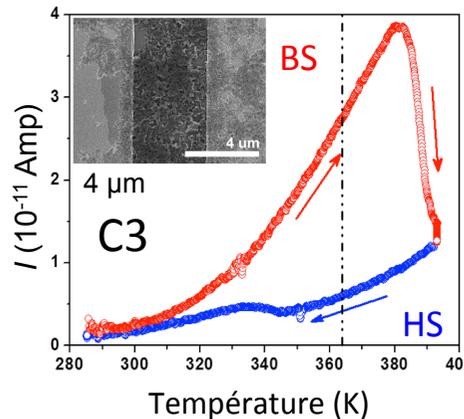
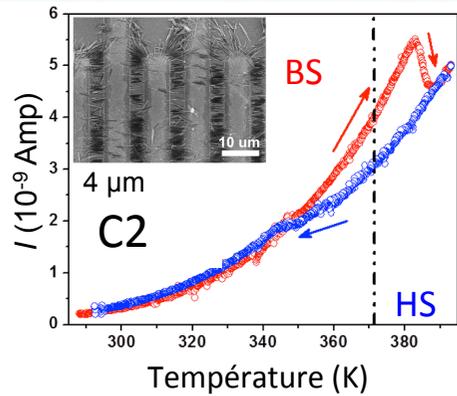
Composés moléculaires à transition de spin



A. Rotaru, Chem. Commun., 2012.

Composés moléculaires à transition de spin

Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés à transition de spin



- Etat **BS** plus conducteur pour C2 et C3 ($V = 10$ V)

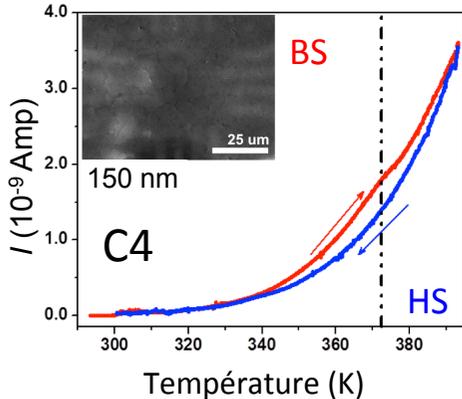
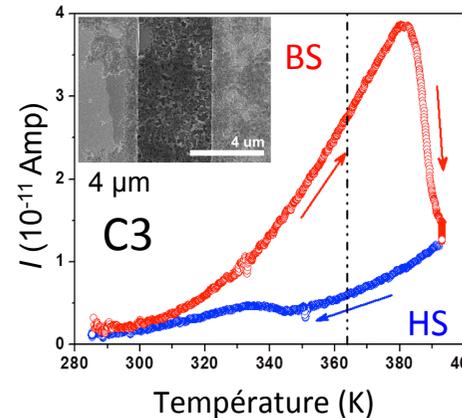
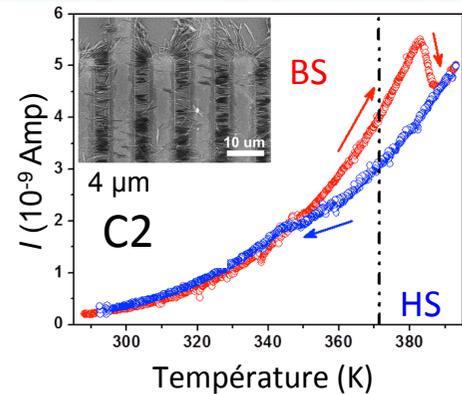
Malgré le nombre réduit de nano-objets mesurés

- Corrobores les résultats obtenus sur poudre
A. Rotaru, Chem. Commun, 2012.

=> la diffusion à l'interface ne gouverne pas le transport

Composés moléculaires à transition de spin

Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés à transition de spin



- Etat **BS** plus conducteur pour C2 et C3 ($V = 10 \text{ V}$)

Malgré le nombre réduit de nano-objets mesurés

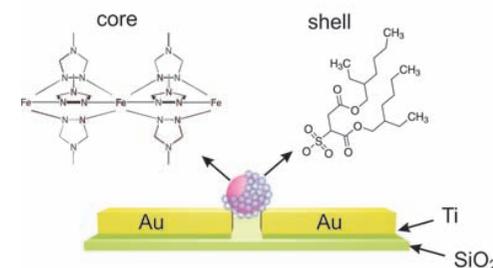
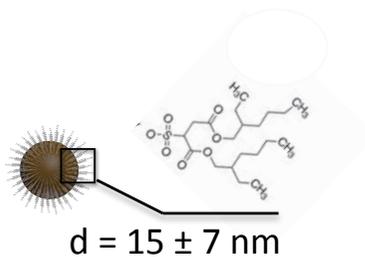
- Corrobore les résultats obtenus sur poudre
A. Rotaru, Chem. Commun. 2012.

=> la diffusion à l'interface ne gouverne pas le transport

- Etat **BS** plus conducteur pour C4 (entre 7 et 18 NPs en série)

En contradiction avec l'unique étude des mêmes composés ($11 \pm 7 \text{ nm}$)

F. Prins, et al. Advanced Materials, 2011.

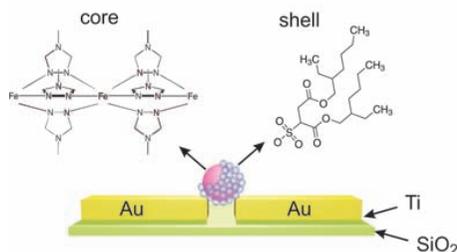


Composés moléculaires à transition de spin

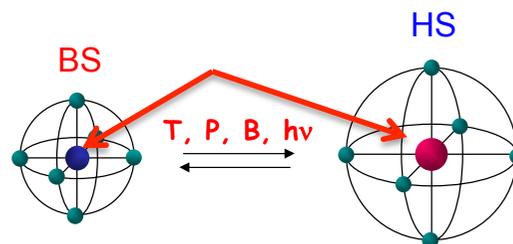
Quels sont les mécanismes de transport de charges proposés?

Eux

Le régime tunnel
prédomine à 300 K ?



BS-HS (gonflement)

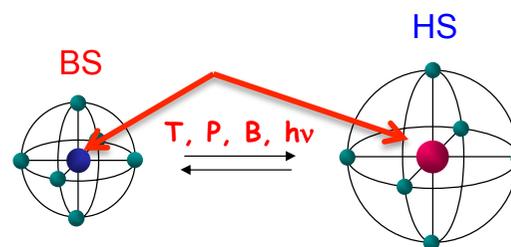


compression des barrières $\Rightarrow I_{HS} > I_{BS}$

Nous

Le régime intra-particule
prédomine à 300 K ?

BS-HS (gonflement)



Distance de hopping allongée $\Rightarrow I_{HS} < I_{BS}$

Conditions expérimentales $\neq \Rightarrow$ Trop tôt pour souligner une contradiction \Rightarrow plus d'investigations

Plan de l'exposé

- **Introduction & objectifs**
 - Mécanismes de transport de charges
 - Nano-objets magnétiques & spintronique
 - Etat de l'art & problématique liée à ces systèmes
- **Résultats expérimentaux (nano-objet(s) magnétiques)**
 - Dispositifs de mesures
 - Propriétés de magnéto-transport
 - Mesures de transport d'un nano-objet individuel
 - Détection électrique de l'état de spin dans des réseaux de composés moléculaires à transition de spin
- **Conclusion et perspectives**

Perspectives

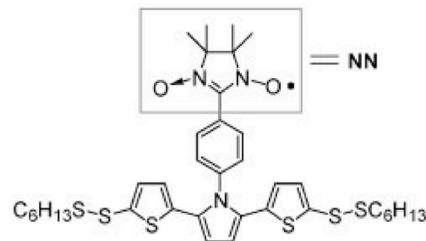
Augmenter la TMR

- ⇒ Forte anisotropie (métal , forme), taille de réseaux
- ⇒ Cycle aromatique, tête fonctionnelle,
- ⇒ Transport cohérent => molécules bi-fonctionnelles

Nouveaux composés

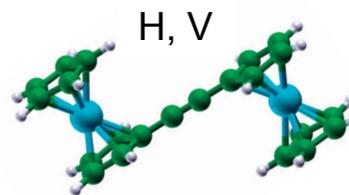
- ⇒ Composés à transition de spin (nano-objets)
- ⇒ Molécules complexes

Radicaux libres

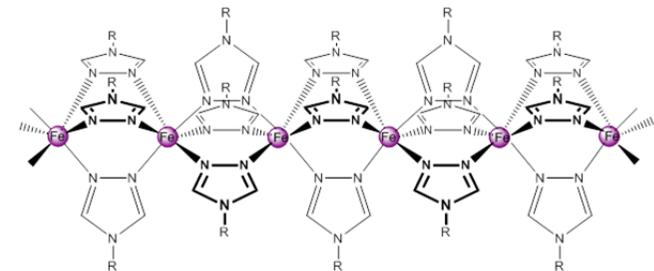


P. Nickels, et al. Small, 2008.

Molécules à transition de spin



N. Baadji, et al. Nat Mater, 2009.



A. Bousseksou et al. Chem. Soc. Rev. 2011.

Nouveaux effets

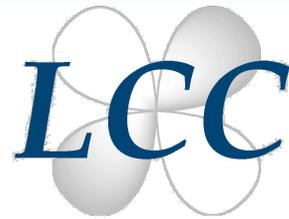
- ⇒ Spin-transfert
- ⇒ Effet magnéto-Coulomb

Remerciements

J.CARREY

M.RESPAUD

R.TAN



I.GURALSKYI
A.ROTARU
G.MOLNAR
L.SALMON
A.BOUSSEKSOU



Laboratoire
de Physique & Chimie
des Nano-Objets

A.LOUBAT
A.MEFFRE
C.GARCIA
L-M.LACROIX

M.IBRAHIM
G.VIAU
S.LACHAIZE
B.CHAUDRET

T.HUNGRIA
P.F.FAZINNI
T.BLON



P.DEMONT



P.SALLES
Service prépa

Merci
pour votre
attention

Pôle génie électrique INSA
Pôle génie mécanique INSA
Secrétariat de l'INSA



K.BOUZEHOUANE
P.SENEOR
S.FUSIL
V.CROS

LAAS-CNRS

L.MAZENQ
F.CARCENAC
S.PINAUD